



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
UNIDADE ACADÊMICA DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA  
LABORATÓRIO DE REFERÊNCIA EM DESSALINIZAÇÃO

TESE DE DOUTORADO

**DESINFECÇÃO ELETROQUÍMICA DE ÁGUAS: AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE  
REATOR COMPOSTO DE MEMBRANA CERÂMICA E ELETRODOS DE ESPONJA DE  
NÍQUEL E TITÂNIO/PLATINA**

TEREZIANA SILVA DA COSTA

Campina Grande

2020

TEREZIANA SILVA DA COSTA

**DESINFECÇÃO ELETROQUÍMICA DE ÁGUAS: AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE  
REATOR COMPOSTO DE MEMBRANA CERÂMICA E ELETRODOS DE ESPONJA DE  
NÍQUEL E TITÂNIO/PLATINA**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande como requisito para obtenção do título de Doutora em Engenharia Química.

Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos.

Orientadores: Prof. Dr. Kepler Borges França

Prof. Dr. Howard William Pearson

Campina Grande

2020

C837d

Costa, Tereziana Silva da.

Desinfecção eletroquímica de águas: avaliação do desempenho de reator composto de membrana cerâmica e eletrodos de esponja de níquel e titânio/platina/Tereziana Silva da Costa. - Campina Grande, 2020.

126 f. : il. Color.

Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2020.

“Orientação: Prof. Dr. Kleper Borges França, Prof. Dr. Howard William Pearson.”

Referências.

1. Reator Eletroquímico Tubular. 2. Eletrogeração de Cloro. 3. Radicais Hidroxilas. 4. *Escherichia coli*. 5. Colifagos Somáticos. 5. Consumo Energético. I. França, Kleper Borges. II. Pearson, Howard William. III. Título.

CDU 544.6.076(043)

**DESINFECÇÃO ELETROQUÍMICA DE ÁGUAS: AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE REATOR COMPOSTO DE MEMBRANA CERÂMICA E ELETRODOS DE ESPONJA DE NÍQUEL E TITÂNIO/PLATINA**

TEREZIANA SILVA DA COSTA

Tese aprovada em: 28/05/2020

Banca Examinadora:



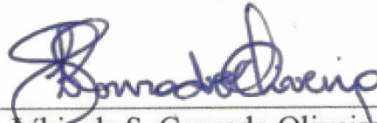
---

Prof. Kepler Borges França (Ph.D)  
Orientador – UAEQ/UFCG



---

Prof. Howard William Pearson (Ph.D)  
Coorientador – UAEQ/UFCG



---

Profa. Dra. Líbia de S. Conrado Oliveira  
Examinadora Interna – UAEQ/UFCG



---

Prof. Dr. Severino R. de Farias Neto  
Examinador Interno – UAEQ/UFCG



---

Profa. Dra. Márcia Izabel Cirne França  
Examinadora Externa – DQ/UEPB



---

Prof. Dr. Antônio Carlos Sales Vasconcelos  
Examinador Externo – IFMA/UAEQ/UFCG

Campina Grande

2020

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente a Deus por todas as bênçãos concedidas. Sem Ele eu não teria forças para enfrentar todos os momentos difíceis da minha vida, inclusive em minha vida acadêmica.

A minha mãe, pelo amor incondicional e incentivo, uma mulher guerreira que abandonou os estudos por diversos motivos, mas sempre fez o que estava em seu alcance para que a vida dos filhos fosse diferente.

A todos os meus familiares, especialmente minhas irmãs, Fabiana, Flaviana e Francinalva, meu irmão Felipe e todos os meus sobrinhos, por sempre estarem ao meu lado oferecendo apoio e carinho.

Ao meu esposo, Cássio, pelo companheirismo em todos os momentos, inclusive nos finais de semana e feriados dedicados à pesquisa dentro do laboratório.

Ao meu orientador, Prof. Kepler, pela confiança, incentivo e oportunidades que me ofereceu.

Ao meu coorientador, Prof. Howard, e aos professores da banca examinadora por todas as contribuições para este trabalho.

A todos os colegas do LABDES, pela ajuda nos momentos necessários e pela descontração nos momentos de estresse.

*“Ninguém ignora tudo. Ninguém sabe tudo. Todos nós sabemos alguma coisa. Todos nós ignoramos alguma coisa. Por isso aprendemos sempre”.*

Paulo Freire

## RESUMO

A desinfecção eletroquímica ocorre por meio da oxidação anódica eletroquímica (EAO) e tem demonstrado eficiência na eliminação de diversos microrganismos. Suas principais vantagens incluem a possibilidade de produzir espécies desinfectantes *in situ*, baixo consumo energético, instrumentação compacta, facilidade de operação e automação, permitindo sua aplicação de maneira descentralizada. Visando contribuir com o progresso dessa tecnologia foi desenvolvido um reator eletroquímico tubular, com cátodo poroso de níquel e ânodo de titânio revestido com platina posicionados dentro de uma membrana cerâmica não condutora. O objetivo principal deste trabalho foi avaliar o desempenho deste reator na geração de espécies oxidantes e eliminação de *Escherichia coli* e colifagos somáticos. A membrana tem a função de remover os sólidos em suspensão, mas devido à direção do fluxo também funciona como um promotor de turbulência favorecendo o transporte de massa. O modo de operação do reator foi *dead-end* e os tratamentos eletroquímicos ocorreram sem recirculação, com tempos de residência teóricos variando entre 4,18 e 74,75 s. O desenvolvimento deste trabalho foi dividido em três fases. A primeira consistiu da confecção e caracterização de membranas cerâmicas. Na segunda fase, estudou-se o desempenho do reator no tratamento eletroquímico de águas sintéticas por planejamento experimental, com variáveis de entrada: NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, diferença de potencial e vazão. Na terceira fase foi avaliada a performance de dois protótipos do reator (RET-01 e RET-02) em termos de remoção de turbidez e cor, desinfecção, consumo de energia e custo da produção de água tratada em função das características físico-químicas e microbiológicas de águas residuárias. As membranas apresentaram tamanho de poro semelhante, porosidade aparente de 42,79% e 53,24% para MR01-10 e MR01-25, respectivamente, sendo o fluxo desta última em média 12,5 vezes superior à MR01-10. Nas melhores condições do planejamento experimental ( $Q = 1,6 \text{ L min}^{-1}$ , DDP = 12 V,  $[\text{NaCl}] = 1000 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 1000 \text{ mg L}^{-1}$ ) a eletrogeração de cloro no reator atingiu  $1,80 \text{ mg L}^{-1}$  e a inativação de *Escherichia coli* foi  $4,85\text{-log}_{10}$ . A degradação de N,N-dimetil-p-nitrosoanilina (RNO) obtida na ausência de cloretos mostrou indícios da formação de radicais hidroxilas. Na Fase III foi verificada maior eficiência na remoção de turbidez e cor das águas residuárias no RET-02, devido à utilização da membrana MR01-10, reduzindo até 57,2% de turbidez e 39,0% de cor. A inativação de *Escherichia coli* foi visivelmente influenciada pela concentração de cloretos, constatando-se a redução de até  $4,67\text{-log}_{10}$  no reator RET-01, nesse mesmo protótipo foi obtida inativação de  $2,33\text{-log}_{10}$  de colifagos somáticos e o consumo energético para esses níveis de desinfecção foi apenas  $0,10 \text{ kW h m}^{-3}$ . Para a mesma DDP os resultados de desinfecção foram melhores no RET-02 devido à maior área do ânodo e maior tempo de residência, porém, o consumo energético também foi superior.

**Palavras-chave:** Reator eletroquímico tubular. Eletrogeração de cloro. Radicais hidroxilas. *Escherichia coli*. Colifagos somáticos. Remoção de cor e turbidez. Consumo energético.

## ABSTRACT

Electrochemical disinfection occurs through Electrochemical Anodic Oxidation (EAO) and has been shown to be efficient in the inactivation of various microorganisms. Its main advantages include ability to produce disinfectant species in situ, low energy consumption, compact instrumentation, ease of operation and automation, allowing their application in a decentralized manner. To contribute to the progress of this technology, a tubular electrochemical reactor was developed with foam nickel cathode and platinum coated titanium anode positioned within a nonconductive ceramic membrane. The main aim of this work was to evaluate the performance of this reactor in the generation of disinfecting oxidizing species and the subsequent removal of *Escherichia coli* and somatic coliphages. The membrane has the function of removing suspended solids, but due to the flow direction it also acts as a turbulence promoter that favors mass transport. The reactor's operation mode was "dead-end" and the electrochemical procedures occurred without recirculation, with theoretical residence times varying between 4.18 and 74.75 s. The development of this work was divided into three phases. The first consisted of making and characterizing ceramic membranes. The second phase of the study evaluated the performance of the reactor in the electrochemical treatment of synthetic waters through experimental planning, with input variables: NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, potential difference and flow. In the third phase, the performance of two reactor prototypes (RET-01 and RET-02) was evaluated in terms of removing turbidity and colour, disinfection, energy consumption and cost of producing treated water according to the physico-chemical and microbiological characteristics of the wastewater. The membranes presented similar pore sizes, and apparent porosities of 42.79% and 53.24% for MR01-10 and MR01-25, respectively, with the average flow of the latter being 12.5 times greater than MR01-10. In the best conditions of the experimental design ( $Q = 1.6 \text{ L min}^{-1}$ ,  $DDP = 12 \text{ V}$ ,  $[\text{NaCl}] = 1000 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 1000 \text{ mg L}^{-1}$ ) the chlorine electrogeneration in the reactor reached  $1.80 \text{ mg L}^{-1}$  and *Escherichia coli* inactivation was  $4.85\text{-log}_{10}$ . The degradation of N,N-dimethyl-p-nitrosoaniline (RNO) obtained in the absence of chlorides showed evidence of the formation of hydroxyl radicals. In phase III, greater efficiency in removing turbidity and color from wastewater was verified in RET-02, due to the use of the MR01-10 membrane, reducing up to 57.2% turbidity and 39.0% color. *Escherichia coli* inactivation was visibly influenced by the concentration of chlorides, with a reduction of up to  $4.67\text{-log}_{10}$  in the RET-01 reactor, in this same prototype, was obtained  $2,33\text{-log}_{10}$  inactivation of somatic coliphages and the energy consumption for these levels of disinfection was only  $0.10 \text{ kW h m}^{-3}$ . For the same DDP, disinfection results were better in RET-02 due to the larger anode area and longer residence time, however, energy consumption was also higher.

**Keywords:** Tubular electrochemical reactor. Electro-generation of chlorine. Hydroxyl radical. *Escherichia coli*. Somatic coliphages. Colour and turbidity removal. Energy consumption.



## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> – Proporção da população usando ao menos serviços básicos de água potável .....	18
<b>Figura 2</b> – Evolução da população que utiliza serviços de água potável no Brasil – 2009-2017 (%).....	18
<b>Figura 3</b> – Espectros XPS do ânodo Pt (4f) antes da eletrólise e após 30 min de eletrólise ...	29
<b>Figura 4</b> – Tensão celular versus tempo de eletrólise para eletrodos de titânio revestidos com diferentes materiais ( $CE = 0,8 \text{ mS cm}^{-1}$ ; $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$ e inversão de polaridade a cada 30 minutos .....	30
<b>Figura 5</b> – Modelos de células eletroquímicas comercializadas pela ElectroCell A/S, Micro Flow Cell (a), Electro MP Cell (b), Electro Syn Cell (c) e Electro Prod Cell (d) .....	34
<b>Figura 6</b> – Esquema de duas células eletroquímicas da WaterDiam: (a) DiaCell tipo 401 (conexão bipolar) e (b) DiaCell tipo 1001 (conexão monopolar) .....	35
<b>Figura 7</b> – Acoplamento de processos de membrana com EAOPs em dois estágios: (a) pré-tratamento da alimentação; (b) tratamento do concentrado; (c) tratamento avançado do permeado .....	36
<b>Figura 8</b> – Acoplamento de processos de membrana com EAOPs em um estágio, “one-pot”	36
<b>Figura 9</b> – Sistema composto por membranas de microfiltração cerâmica e células eletroquímicas usadas no tratamento terciário de efluentes têxteis em escala piloto .....	38
<b>Figura 10</b> – Diagrama esquemático do sistema híbrido de microfiltração eletroquímico. ....	38
<b>Figura 11</b> – Fluxograma das fases que compõem o presente trabalho: Fase I – caracterização do reator e de seus elementos; Fase II – aplicação de planejamento experimental para avaliar o desempenho do reator; Fase III – tratamento eletroquímico de águas residuárias. ....	40
<b>Figura 12</b> – Representação esquemática do reator eletroquímico tubular com membrana cerâmica. ....	44
<b>Figura 13</b> – Sistema utilizado para os tratamentos eletroquímicos de água.....	46
<b>Figura 14</b> – Micrografias da membrana MR01-10 por Microscopia Eletrônica de Varredura com aumentos de 100x (a), 1000x (b), 3000x (c) e 5000x (d). ....	53
<b>Figura 15</b> – Micrografias da membrana MR01-25 por Microscopia Eletrônica de Varredura com aumentos de 100x (a), 1000x (b), 3000x (c) e 5000x (d). ....	54
<b>Figura 16</b> – Fluxo permeado de água dessalinizada para a membrana MR01-10 com escoamento convencional (dead-end). ....	55

<b>Figura 17</b> – Fluxo permeado de água dessalinizada para a membrana MR01-25 com escoamento convencional (dead-end).	55
<b>Figura 18</b> – Concentrações de níquel e alumínio nas águas após tratamento eletroquímico.	60
<b>Figura 19</b> – Gráficos de contorno para cloro total.	62
<b>Figura 20</b> – Espectros de absorvância da solução de N,N-dimetil-p-nitrosoanilina (RNO) 1 mg L <sup>-1</sup> após diversos tratamentos eletroquímicos.	66
<b>Figura 21</b> - Gráficos de contorno para degradação de RNO.	68
<b>Figura 22</b> – Remoção de <i>E. coli</i> através da membrana MR01-25: (a) alimentação; (b) permeado.	69
<b>Figura 23</b> – Gráfico de contorno para remoção de <i>Escherichia coli</i> .	73
<b>Figura 24</b> – Variação da remoção de <i>Escherichia coli</i> em função da concentração inicial em solução de NaCl 1 g L <sup>-1</sup> com aplicação de DDP de 12 V e vazão de 3,4 L min <sup>-1</sup> .	75
<b>Figura 25</b> – Remoção de turbidez de águas residuárias no reator RET-01, com membrana cerâmica MR01-25 e vazão de 1,6 L min <sup>-1</sup> .	77
<b>Figura 26</b> – Remoção de cor aparente de águas residuárias no reator RET-01, com membrana cerâmica MR01-25 e vazão de 1,6 L min <sup>-1</sup> .	78
<b>Figura 27</b> – Remoção de turbidez de águas residuárias no reator RET-02, com membrana cerâmica MR01-10 e vazão de 0,75 L min <sup>-1</sup> .	79
<b>Figura 28</b> – Remoção de cor aparente de águas residuárias no reator RET-02, com membrana cerâmica MR01-10 e vazão de 0,75 L min <sup>-1</sup> .	80
<b>Figura 29</b> – Inativação de <i>Escherichia coli</i> de águas residuárias no reator RET-01 com DDP de 12 V e vazão de 1,6 L min <sup>-1</sup> .	81
<b>Figura 30</b> – Inativação de <i>Escherichia coli</i> da Águas Residuária 03 no reator RET-01 em função da DDP com vazão de 1,6 L min <sup>-1</sup> .	83
<b>Figura 31</b> – Inativação de <i>Escherichia coli</i> de águas residuárias no reator RET-02 com DDP 12 V e 10 V para as Águas Residuárias 02 e 03, respectivamente, e vazão de 0,75 L min <sup>-1</sup> ...	83
<b>Figura 32</b> – Inativação de <i>Escherichia coli</i> de águas residuárias no reator RET-02 em função da vazão com DDP de 10 V.	84
<b>Figura 33</b> – Placas de lise formadas por colifagos somáticos, obtidas na análise da Água Residuária 03 sem diluição.	86
<b>Figura 34</b> – Inativação de colifagos somáticos da Água Residuária 03 no reator RET-01 em função da DDP com vazão de 1,6 L min <sup>-1</sup> .	86
<b>Figura 35</b> – Inativação de colifagos somáticos de águas residuárias no reator RET-02 em função da vazão com DDP de 10 V.	87

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> – Propriedades físico-químicas da esponja porosa de níquel.....	42
<b>Tabela 2</b> – Dimensões dos componentes e volume dos reatores desenvolvidos. ....	45
<b>Tabela 3</b> – Matriz do planejamento fatorial 2 <sup>4</sup> com valores codificados e reais, respectivamente. ....	47
<b>Tabela 4</b> – Análise química da esponja de níquel e da placa titânio/platina realizada por fluorescência de Raio X. ....	57
<b>Tabela 5</b> – Eletrogeração de cloro total para cada tratamento do planejamento experimental utilizando água sintética. ....	58
<b>Tabela 6</b> – Análise de Variância (ANOVA) para eletrogeração de cloro. ....	61
<b>Tabela 7</b> – Degradação de N,N-dimetil-p-nitrosoanilina (RNO) 1 mg L <sup>-1</sup> para cada tratamento do planejamento experimental.....	64
<b>Tabela 8</b> – Análise de Variância (ANOVA) para degradação de RNO. ....	67
<b>Tabela 9</b> – Retenção de <i>Escherichia coli</i> nas membranas cerâmicas MR01-10 e MR01-25..	69
<b>Tabela 10</b> – Redução de <i>Escherichia coli</i> com concentração inicial 10 <sup>4</sup> para cada tratamento do planejamento experimental utilizando água sintética. ....	71
<b>Tabela 11</b> – Análise de Variância (ANOVA) para remoção de <i>Escherichia coli</i> . ....	73
<b>Tabela 12</b> – Principais características das águas residuárias utilizadas na Fase III.....	76
<b>Tabela 13</b> – Parâmetros avaliados no tratamento de águas residuárias por meio do protótipo RET-01 .....	88
<b>Tabela 14</b> – Parâmetros avaliados no tratamento de águas residuárias por meio do protótipo RET-02.....	90

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AgNW	<i>Silver nanowire</i> (Nanofio de prata)
ANA	Agência Nacional de Águas
ANOVA	Análise de Variância
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
BDD	<i>Boron-Doped Diamond</i> (Diamante dopado com boro)
CE	Condutividade elétrica
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DBP	<i>Disinfection by-product</i> (Subproduto de desinfecção)
DNA	Deoxyribonucleic Acid (Ácido desoxirribonucleico)
DPD	<i>N,N-diethyl-p-phenylenediamine</i> (N,N-dietil-p-fenilenodiamina)
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DSA	<i>Dimensionally Stable Anode</i> (Ânodo dimensionalmente estável)
EAO	<i>Electrochemical Anodic Oxidation</i> (Oxidação anódica eletroquímica)
EAOP	<i>Electrochemical Advanced Oxidation Process</i> (Processo de oxidação avançada eletroquímico)
ECO	<i>Electro-Catalytic Oxidation</i> (Oxidação eletrocatalítica)
EDX	Espectrometria de Fluorescência de Raio-X por Energia Dispersiva
E-Fenton	<i>Electro-Fenton</i> (Eletro-Fenton)
GPM	Galões por minuto
HAA	<i>Haloacetic Acid</i> (Ácido haloacético)
HP	<i>Horse-Power</i>
ISO	<i>International Organization for Standardization</i> (Organização Internacional de Normalização)
LABCEM	Laboratório de Membranas Cerâmicas
LABDES	Laboratório de Referência em Dessalinização
LCM	Laboratório de Caracterização de Materiais
LPM	Litros por minuto
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MF	Microfiltração
MMO	<i>Mixed Metal Oxide</i> (Óxido de metal misto)
MSA	<i>Modified Scholtens' Agar</i> (Ágar Modificado de Scholtens)

ssMSA	<i>Semi-solid Modified Scholtens' Agar</i> (Ágar semi-sólido Modificado de Scholtens)
MSB	<i>Modified Scholtens' Broth</i> (Caldo Modificado de Scholtens)
NF	Nanofiltração
ODM	Objetivo de Desenvolvimento do Milênio
ODS	Objetivo de Desenvolvimento Sustentável
ONU	Organização das Nações Unidas
PC	Ponto Central
PECO	<i>Photoelectro-Catalytic Oxidation</i> (Oxidação fotoeletro-catalítica)
PNAD	Pesquisa Nacional por Amostra de Domicílios
PNADC	Pesquisa Nacional por Amostra de Domicílios Contínua
POU	<i>Point of use</i> (Ponto de uso)
PVC	<i>Polyvinyl chloride</i> (Policloreto de vinila)
RNO	<i>N,N-dimethyl-p-nitrosoaniline</i> (N,N-dimetil-p-nitrosoanilina)
RO	<i>Reverse Osmosis</i> (Osmose inversa)
SOC	<i>Synthetic Organic Chemical</i> (Substância química orgânica sintética)
TBX	<i>Tryptone Bile X-Glucuronide Medium</i>
THM	<i>Trihalomethane</i> (Trihalometano)
UFMG	Universidade Federal de Campina Grande
UF	Ultrafiltração
UFC	Unidade Formadora de Colônia
UFP	Unidade Formadora de Placa
UV	Ultravioleta
UNICEF	<i>United Nations Children's Fund</i> (Fundo das Nações Unidas para a Infância)
WHO	<i>World Health Organization</i> (Organização Mundial de Saúde)
XPS	<i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i> (Espectroscopia de fotoelétrons por raio-X)

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	14
1.1	Objetivos .....	16
1.1.1	<i>Objetivo Geral</i> .....	16
1.1.2	<i>Objetivos Específicos</i> .....	16
<b>2</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	17
2.1	Acesso à água potável .....	17
2.2	Tratamento de águas para abastecimento .....	19
2.3	Tratamento e reuso de águas residuárias .....	21
2.4	Desinfecção.....	22
2.4.1	<i>Desinfecção eletroquímica</i> .....	25
2.5	Oxidação anódica eletroquímica (EAO) .....	27
2.5.1	<i>Materiais de eletrodos</i> .....	27
2.5.2	<i>Configurações de reatores eletroquímicos</i> .....	32
2.5.3	<i>Sistemas híbridos de oxidação anódica eletroquímica (EAO) e membranas</i> .	35
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA</b> .....	39
3.1	Fase I .....	41
3.1.1	<i>Membrana cerâmica</i> .....	41
3.1.2	<i>Eletrodos</i> .....	42
3.1.3	<i>Reator eletroquímico</i> .....	43
3.2	Fase II.....	46
3.2.1	<i>Tratamentos eletroquímicos</i> .....	46
3.2.2	<i>Análises Físico-Químicas</i> .....	49
3.2.3	<i>Análises de Escherichia coli:</i> .....	50
3.2.4	<i>Isolamento de Escherichia coli:</i> .....	50
3.3	Fase III .....	50
3.3.1	<i>Águas residuárias</i> .....	50
3.3.2	<i>Tratamentos eletroquímicos</i> .....	51
3.3.3	<i>Análises físico-químicas e microbiológicas</i> .....	51
3.3.4	<i>Limpeza das membranas cerâmicas</i> .....	52
3.3.5	<i>Eficiência energética e Análise de custos</i> .....	52
<b>4</b>	<b>RESULTADOS PARCIAIS E DISCUSSÃO</b> .....	53
4.1	Fase I .....	53

4.1.1	<i>Caracterização das membranas cerâmicas</i>	53
4.1.2	<i>Caracterização dos eletrodos</i>	56
4.2	<b>Fase II</b>	57
4.2.1	<i>Eletrogeração de cloro</i>	57
4.2.2	<i>Eletrogeração de Oxidantes totais</i>	63
4.2.3	<i>Inativação de Escherichia coli</i>	69
4.3	<b>Fase III</b>	75
4.3.1	<i>Remoção de turbidez e cor</i>	77
4.3.2	<i>Inativação de Escherichia coli</i>	81
4.3.3	<i>Inativação de colifagos somáticos</i>	85
4.3.4	<i>Consumo de energia e custo dos tratamentos eletroquímicos</i>	88
5	<b>CONCLUSÕES</b>	92
	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b>	94
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	95
	<b>APÊNDICE A</b>	103
	<b>APÊNDICE B</b>	105

## 1 INTRODUÇÃO

A desinfecção da água é indispensável para o abastecimento público e tratamento de águas residuárias, especialmente quando a reutilização é almejada, pois é nesta etapa que os microrganismos patogênicos são eliminados garantindo a segurança hídrica. Salgot; Folch (2018) enfatiza ainda que a qualidade microbiológica da água de origem residuária é uma das principais limitações legais para reutilização.

A desinfecção química por cloração é o método mais utilizado atualmente, seguido de ozonização e radiação ultravioleta (UV), sendo esta última um método de natureza física. Todos são eficazes na eliminação de bactérias se forem aplicados de maneira adequada e podem ser razoavelmente eficazes na inativação de vírus. No entanto, todos os métodos de desinfecção têm alguma deficiência em relação às necessidades atuais, incluindo a geração de subprodutos de desinfecção (DBPs) e/ou dificuldade na gestão do tratamento, além da ineficácia contra microrganismos resistentes (HONG et al., 2016; WHO, 2017).

A desinfecção eletroquímica é uma das aplicações dos processos oxidativos avançados eletroquímicos (EAOPs) e surgiu como alternativa para a desinfecção convencional, sua principal vantagem é a possibilidade de produzir espécies desinfectantes *in situ*, evitando perigos relacionados à manipulação de oxidantes altamente concentrados, e muitas vezes, dispensando a necessidade de produtos químicos adicionais. Nestes casos, o tratamento necessita basicamente da aplicação de baixos potenciais elétricos, resultando em pequeno consumo de energia e tornando fácil o gerenciamento do processo, que pode ser realizado até mesmo de forma remota (GUO et al., 2016; PALMAS et al., 2018).

Os mecanismos de inativação dos microrganismos na desinfecção eletroquímica podem ser a oxidação direta, na qual um elétron é transferido diretamente para o ânodo, ou a oxidação indireta, que ocorre pela ação dos desinfectantes eletrogerados, principalmente espécies de cloro ativo ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HOCl}$ ,  $\text{OCl}^-$ ) e espécies reativas de oxigênio ( $\bullet\text{OH}$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ).

A eficiência na produção das espécies desinfectantes tem se mostrado muito dependente do material do ânodo (CANO et al., 2016). Embora não seja possível estabelecer uma comparação adequada entre os diversos tipos de ânodos, pois as pesquisas descritas na literatura utilizam reatores eletroquímicos de diversas configurações e sob diferentes condições, é possível verificar que ânodos dimensionalmente estáveis (DSA) são muito eficientes na geração de cloro ativo, seguidos por ânodos de titânio revestidos com platina (Ti/Pt), enquanto que



ânodos com revestimento de diamante dopado com boro (BDD) promovem de maneira mais efetiva a formação de espécies reativas de oxigênio.

Além do material do ânodo, a configuração do reator e alguns parâmetros operacionais são muito importantes para o sucesso da desinfecção eletroquímica. Fatores como padrões de fluxo, transporte de massa, cinética de reações e densidade de corrente apresentam grande influência nos resultados obtidos (LI et al., 2015; MARTÍNEZ-HUITLE et al., 2015).

Pan et al. (2019) afirmam que a união de EAOP acoplados à processos de separação por membranas se tornou uma das técnicas mais promissoras para o tratamento de águas residuárias, cujos processos podem ser utilizados em estágios separados ou no mesmo estágio. Estudos mostram que o uso das duas tecnologias em um único estágio favorece a redução de incrustação nas membranas, além disso, tratamentos eletroquímicos apresentam potencial para degradar poluentes que são apenas separados com a utilização de membranas.

Este trabalho consiste no desenvolvimento de um reator eletroquímico tubular com uma membrana cerâmica acoplada. A direção do fluxo de alimentação permite a retenção de sólidos em suspensão através da membrana cerâmica, antes que a solução aquosa atinja o campo elétrico, onde ocorre a geração de espécies oxidantes e a eliminação dos microrganismos. A configuração do reator e o modo de alimentação utilizado pode levar a redução de subprodutos de desinfecção, além de favorecer o transporte de massa e aumentar a eficiência do tratamento eletroquímico.

## 1.1 Objetivos

### 1.1.1 Objetivo Geral

Avaliar o desempenho de reatores híbridos tubulares compostos de eletrodos de Titânio/Platina e esponja de níquel, e membrana cerâmica, na desinfecção eletroquímica e retenção de sólidos em suspensão de diferentes tipos de águas residuárias.

### 1.1.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar as membranas cerâmicas empregando Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), avaliação do fluxo permeado e determinação da porosidade aparente;
- Estudar a influência das variáveis: vazão (Q), diferença de potencial (DDP), natureza e concentração de eletrólitos (NaCl e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) na formação de espécies oxidantes e eliminação da bactéria *Escherichia coli*;
- Quantificar as concentrações de metais que podem ser liberados dos eletrodos após diferentes tratamentos eletroquímicos;
- Estudar o desempenho de dois protótipos do reator eletroquímico tubular em termos de remoção de cor e turbidez, e eliminação de bactérias e vírus presentes em águas residuárias com diferentes características físico-químicas e microbiológicas;
- Avaliar o consumo energético no tratamento eletroquímico de águas residuárias;
- Comparar os dois protótipos desenvolvidos considerando a eficiência no tratamento das águas residuárias, a produção de água tratada e o consumo energético.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 Acesso à água potável

Devido ao desenvolvimento tecnológico, água de alta qualidade pode ser facilmente entregue às regiões desenvolvidas. No entanto, continua sendo um grande desafio fornecer água potável nas regiões subdesenvolvidas, especialmente nas zonas rurais, onde os pontos de abastecimento são muito dispersos. A insuficiência de recursos financeiros afeta a construção de infraestrutura básica para atender a demanda de água potável e saneamento básico, o que contribui para a disseminação de doenças. As doenças transmitidas pela água estão entre as ameaças mais graves à saúde pública (HONG et al., 2016; HUANG et al., 2016).

Os problemas de saúde pública são determinados pela gravidade e incidência das doenças, a sua infecciosidade e vulnerabilidade da população exposta. A maioria dos problemas relacionados com a água é resultado de contaminação microbiana, em geral, bacteriana, viral ou protozoária. Porém, a contaminação química pode resultar em problemas graves a longo prazo e, em alguns casos, em curto período devido sequências de exposições (WHO, 2017).

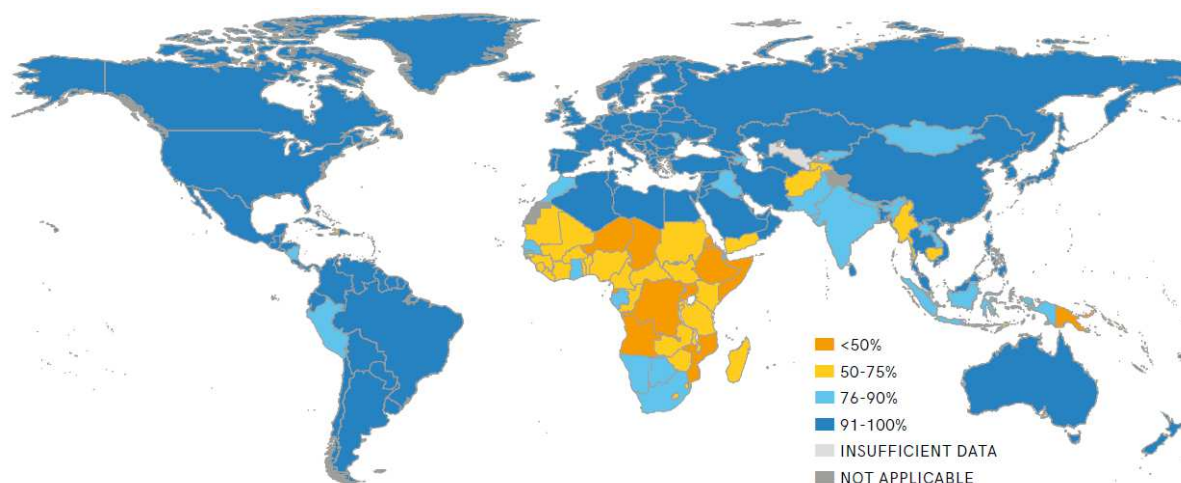
A Declaração do Milênio assinada em 2000 pelos membros da Organização das Nações Unidas (ONU) deu origem aos Objetivos de Desenvolvimento do Milênio (ODMs), em um deles estava incluída a meta de reduzir para metade, até 2015, a proporção de pessoas sem acesso sustentável a água potável e saneamento básico. O levantamento realizado mostra que em 2015 apenas três países tinham menos de 50% da população sem acesso à uma fonte melhorada de água potável, comparando-se com 23 existentes em 1990. Além disso, a utilização de fontes melhoradas de água potável no mundo deveria passar de 76% (registrada em 1990) para 88%; esta meta foi atingida em 2010 e chegou a 91% em 2015, o que representou 6,6 bilhões de pessoas usando uma fonte melhorada de água potável (WHO; UNICEF, 2015).

As fontes melhoradas incluem água fornecida por rede geral de abastecimento no domicílio ou na propriedade, poços e nascentes protegidas, sistemas coletivos de abastecimento como chafarizes e torneiras públicas, água coletada da chuva e água envasada. Quando alguma dessas fontes não está prontamente acessível, mas o acesso não é superior a 30 minutos é categorizada como “serviço básico” e, quando esse tempo é superior a 30 minutos, é categorizada como “limitada” (ANA, 2019).

Apesar do êxito dos ODMs, por trás dos números globais as desigualdades de acesso à água potável permanecem. Embora muitas regiões desenvolvidas tenham alcançado o acesso

universal, a cobertura com serviços básicos que fornecem água potável varia amplamente nas regiões em desenvolvimento. Os níveis mais baixos de cobertura são encontrados nos 48 países considerados menos desenvolvidos pela ONU, particularmente aqueles na África Subsaariana, como pode ser observado na Figura 1 (WHO; UNICEF, 2015, 2017).

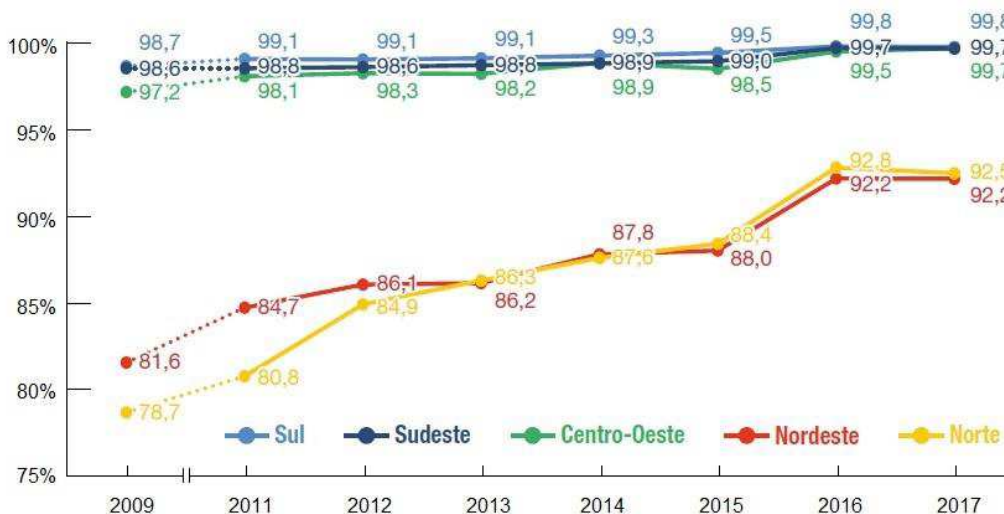
**Figura 1** – Proporção da população usando ao menos serviços básicos de água potável



Fonte: WHO; UNICEF (2017)

No Brasil, os dados oficiais disponibilizados pela Agência Nacional de Águas (ANA) apontam que 97,2% da população utilizava serviços de água potável em 2017, com as regiões Sul, Centro-Oeste e Sudeste alcançando patamares superiores a 99% e as regiões Norte e Nordeste atingindo cerca de 92% da população, como é apresentado na Figura 2.

**Figura 2** – Evolução da população que utiliza serviços de água potável no Brasil – 2009-2017 (%)



\*Dados da PNAD até 2015 e da PNADC a partir de 2016

Fonte: ANA (2019)

No entanto, ainda de acordo com a ANA, existem ressalvas com relação ao elevado patamar deste indicador. A primeira diz respeito à ausência de dados referentes à qualidade da água consumida pela população, especialmente quando o abastecimento é realizado por fontes alternativas, como poços, nascentes, cisternas ou outras formas. A segunda se refere à disponibilidade da água, tendo em vista que a intermitência no abastecimento é uma realidade em grande parte dos municípios.

Nessa conjuntura ainda existem muitos desafios para tornar o acesso a água potável igualitário, por isso, foi proposta a “Agenda 2030” com 17 Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODSs), os quais devem ser alcançados até o ano 2030. O ODS 6 visa assegurar a disponibilidade e gestão sustentável de água e saneamento para todos, a partir de metas que incluem o fornecimento de água potável, acesso ao esgotamento sanitário e minimização da contaminação hídrica, reduzindo à metade a proporção de águas residuais não tratadas e aumentando substancialmente sua reciclagem e reutilização de forma segura. Também estão compreendidos o uso racional da água pelas atividades econômicas, bem como a otimização da oferta de água para garantia de usos múltiplos e a gestão eficiente e integrada dos recursos hídricos (ANA, 2019; ONU BRASIL, 2019).

## **2.2 Tratamento de águas para abastecimento**

A importância do tratamento da água para abastecimento público começou a ser considerada em meados do século XIX, isso após o Dr. John Snow ter identificado a relação entre a contaminação da água e algumas doenças. Mais tarde, a descoberta de Snow foi apoiada pela defesa da teoria do germe, realizada pelo cientista francês Louis Pasteur em 1860 e a descoberta de patógenos microbianos importantes pelo cientista alemão Robert Koch. Todos esses estudos foram fundamentais à compreensão das doenças de veiculação hídrica, causadas sobretudo pela contaminação através da rota fecal-oral (HOWE et al., 2016).

Ainda de acordo com Howe et al. (2016), foi a partir do início do século XX que se buscou a implementação do tratamento convencional de água superficiais e, em 1940, a grande maioria dos sistemas de abastecimento de água nos países desenvolvidos teve “tratamento completo” sendo considerado microbiologicamente seguro. O sucesso das práticas de filtração e desinfecção levou à eliminação das doenças de veiculação hídrica mais mortais nos países desenvolvidos, em particular a febre tifoide e a cólera.

O tratamento das águas superficiais exige, principalmente, a remoção da matéria particulada e dos patógenos, assim o tratamento convencional é, em geral, eficiente. Ele consiste basicamente nas etapas de pré-tratamento (filtração na margem do manancial e/ou ajuste de pH), coagulação, floculação, decantação, filtração e desinfecção (WHO, 2017).

A coagulação resulta na desestabilização das partículas de matéria orgânica devido à neutralização de cargas superficiais, por meio da adição de coagulantes como o sulfato de alumínio. As partículas desestabilizadas se agregam durante a floculação, formando partículas maiores e decanta por gravidade dentro de um período de tempo razoável, porém, aquelas com densidade menor que  $1000 \text{ kg m}^{-3}$ , flutuam na superfície da água. A filtração com meio granular é amplamente utilizada para remover pequenos flocos ou partículas, resultando também na remoção de patógenos, como a *Giardia lamblia* e o *Cryptosporidium*. Por fim, a desinfecção inativa os microrganismos existentes na água (MIHELICIC; ZIMMERMAN, 2018).

Quando a água a ser tratada contém substâncias específicas, indesejadas seja por questões organolépticas ou por representar risco à saúde, pode ser tecnicamente e economicamente vantajoso usar uma combinação de processos, incluindo por exemplo separação por adsorção ou membranas (WHO, 2017).

Os processos de adsorção podem remover compostos orgânicos e inorgânicos. O carvão ativado granular e carvão ativado em pó são os adsorventes mais utilizados no tratamento de água, especialmente para remover substâncias químicas orgânicas sintéticas (SOCs) e compostos odoríficos (MIHELICIC; ZIMMERMAN, 2018).

As membranas utilizadas para tratamento de água diferem principalmente no tamanho de poros, sua escolha depende dos constituintes a serem removidos, que podem variar desde partículas em suspensão, materiais coloidais, bactérias e vírus (membranas de microfiltração, MF, e ultrafiltração, UF) até moléculas de massa molar média como íons bivalentes (membranas de nanofiltração, NF) e sais como o NaCl (membranas de osmose inversa, RO) (WANG; WANG, 2019).

Com relação ao modo de operação, o mais utilizado é o fluxo cruzado (*cross-flow*) que gera duas correntes: permeado contendo a água tratada; e concentrado, que apresenta uma concentração de contaminantes e/ou de sais muito maior do que na água de alimentação. Esta última tornou-se um problema para os processos com membranas, pois sua destinação muitas vezes é realizada de forma inadequada. Outra forma de operação é sem a geração da corrente do concentrado (*dead-end*), no entanto, o aumento de incrustações causa declínio no fluxo, podendo comprometer sua aplicação em grande escala (SINGH; PURKAIT, 2019).

### 2.3 Tratamento e reuso de águas residuárias

O principal propósito no tratamento de águas residuárias é, geralmente, seu descarte seguro no meio ambiente. O tratamento convencional é muitas vezes constituído somente pelas seguintes etapas: pré-tratamento, utilizado para remover espuma gordurosa, detritos flutuantes e areia, que podem inibir os processos biológicos e/ou danificar equipamentos mecânicos; tratamento primário, com a finalidade de remover sólidos por decantação; e tratamento secundário, que é um processo biológico, no qual utiliza-se microrganismos para decompor matéria orgânica dissolvida, medida como Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) (MIHELICIC; ZIMMERMAN, 2018; SALGOT; FOLCH, 2018).

Tratamento terciário, ou avançado, é aplicado quando se deseja também a reutilização das águas residuárias, e os métodos de tratamento dependem do tipo de uso que determina os requisitos de qualidade. Nesta etapa podem ser empregadas tecnologias de separação por membranas para remoção de diversas substâncias químicas e ainda desinfecção, que elimina os organismos patogênicos (VOULVOULIS, 2018).

Uma diversidade de SOCs podem estar presentes nas águas residuárias e se tornaram uma preocupação global por sua persistência no meio ambiente e efeitos tóxicos. Além disso, genes de resistência a antibióticos têm sido considerados como contaminantes emergentes nos dias de hoje. Esses genes, que são segmentos de DNA, podem ser transferidos entre diferentes espécies de bactérias e estão sendo detectados especialmente nas Estações de Tratamento de Efluentes (ETE) (BRUGUERA-CASAMADA et al., 2017; PEI et al., 2019).

O aumento da densidade populacional e a escassez de recursos hídricos em algumas regiões induziram ao interesse em águas residuárias tratadas como uma potencial fonte de água. A reutilização potável está emergindo como uma solução para o desequilíbrio entre a demanda e a disponibilidade de água, o que deverá se intensificar futuramente (HOWE et al., 2016; SALGOT; FOLCH, 2018; VOULVOULIS, 2018).

Em termos de tratamento, uma questão importante é se a água deve ser tratada ao nível potável ou não. Quando a água tratada é destinada, por exemplo, à irrigação, o custo operacional é bem menor e é possível aproveitar nutrientes valiosos existentes nas águas residuárias, como nitrogênio e fósforo. Quando deve-se atingir a potabilidade da água, o custo elevado da aplicação de tratamentos terciários eficientes impossibilita a reutilização, principalmente nos países subdesenvolvidos (MIHELICIC; ZIMMERMAN, 2018).



Todavia, a grande contribuição das águas residuais em alguns mananciais resulta de forma indireta no reuso da água, o que aumenta a possibilidade de organismos patogênicos estarem presentes nos corpos hídricos, além de produtos químicos domésticos, farmacêuticos e de higiene pessoal (HOWE et al., 2016).

Em todos os casos, para reutilização de águas recuperadas, a desinfecção torna-se indispensável, uma vez que uma das principais limitações legais dessa prática é a qualidade microbiológica. Todas as tecnologias empregadas antes desta etapa são usadas principalmente para preparar a água para ser facilmente desinfetada, atingindo uma eliminação máxima de patógenos enquanto cria uma quantidade mínima de subprodutos de desinfecção (DBPs) (SALGOT; FOLCH, 2018).

## 2.4 Desinfecção

No tratamento de água e efluentes, a desinfecção representa a última barreira contra microrganismos patogênicos e desempenha um papel crucial no fornecimento de água potável, bem como na proteção de corpos hídricos que recebem águas residuárias. A escolha do método de desinfecção depende significativamente dos custos de operação, especialmente nos casos em que grandes quantidades de água devem ser tratadas (BARASHKOV; EISENBERG; IRGIBAEVA, 2011; AHMADI; WU, 2017).

A cloração é o método de desinfecção mais aplicado desde os primórdios, ele inclui o uso de cloro livre, cloro combinado (cloramina) e dióxido de cloro. De acordo com Howe et al. (2016), foi em 1974 que se constatou a reação do cloro com o material orgânico natural da água levando à formação de SOCs, particularmente o clorofórmio ou triclorometano. Desde então, pesquisas têm demonstrado que o cloro produz um grande número de DBPs e que alguns desinfetantes químicos alternativos produzem DBPs próprios. Assim, o desafio de proteger o público das doenças transmitidas pela água continua à medida que os engenheiros balanceiam a desinfecção e a formação de subprodutos do tratamento.

O bromo é comercializado como substituto do cloro em alguns casos específicos, como por exemplo para piscinas, por não apresentar problemas relacionados à asma em indivíduos em contato com água desinfetada. Porém, seu uso na potabilização de águas é muito limitado por custos, preocupações com os DBPs bromados, bem como falta de conhecimento sobre sua eficácia. Devido aos riscos de segurança no manuseio de bromo líquido (isto é, queimaduras nas mãos e olhos, liberação de vapor tóxico), geralmente é combinado com dimetil-hidantoína



para formar bromodimetil-hidantoína, que fornecem uma fonte controlada e imobilizada de liberação de bromo (WHO, 2018).

Os DBPs para os quais foram estabelecidas regulamentações, por apresentarem riscos conhecidos à saúde são os Trihalometanos (THMs) (triclorometano, bromodiclorometano, dibromoclorometano e tribromometano), ácidos haloacéticos (HAAs) (ácido monocloroacético, ácido monobromoacético, ácido dicloroacético, ácido 2,2-dicloropropiônico, ácido tricloroacético, ácido bromocloroacético, 1,2,3-tricloropropano, ácido dibromoacético e ácido bromodicloroacético), clorito, bromato e 2,4,6 triclorofenol. Eles são formados quando desinfetantes a base de cloro ou bromo são adicionados à água para o controle de patógenos e reagem com produtos orgânicos e inorgânicos na água (COSSALI et al., 2016; BRASIL, 2017).

Outro desinfetante químico é o ozônio ( $O_3$ ), mais forte que o cloro e o bromo, tem se tornado cada vez mais comum e é gerado na estação de tratamento para então ser injetado na água, porém, se aplicado às águas contendo bromo levará a formação de bromatos. O ozônio reage de duas maneiras: (1) por oxidação direta e (2) por meio da ação de radicais hidroxilas ( $OH\bullet$ ) gerados durante a sua decomposição (HOWE et al., 2016)

A radiação eletromagnética, especificamente a radiação ultravioleta (UV), também vem sendo utilizada na desinfecção de águas. A luz UV é o nome usado para descrever a radiação eletromagnética com um comprimento de onda entre 100 e 400 nm, porém a faixa germicida está compreendida entre 200 e 300 nm. Embora este último seja um método muito promissor por não gerar nenhum DBP, as águas desinfetadas dessa forma devem ser extremamente límpidas, pois partículas em suspensão podem provocar desvios dos raios UV e impedir que cheguem até os microrganismos (HOWE et al., 2016).

A desinfecção química por cloração é o método mais utilizado atualmente, seguido de ozonização e radiação UV, que é um método de natureza física. Todos são eficazes na morte de bactérias se forem aplicados de maneira adequada e podem ser razoavelmente eficazes na inativação de vírus (dependendo do tipo). Para remoção ou inativação de protozoários, o método mais prático é a desinfecção precedida de filtração, que geralmente retém esses microrganismos (WHO, 2017).

No entanto, todos os métodos de desinfecção têm alguma deficiência em relação às necessidades atuais, incluindo a geração de DBPs, ineficácia contra microrganismos resistentes, incapacidade para o fornecimento de água dispersiva, além de dificuldade na gestão do tratamento. Os métodos convencionais de desinfecção, por exemplo, não são adequados para

áreas rurais, sendo nestes locais onde existe a maior dificuldade de fornecimento de serviços básicos (KERWICK et al., 2005; HONG et al., 2016).

Além disso, em alguns casos existem dúvidas quanto à eficácia biocida sob diversas condições, a resistência de alguns patógenos pode requerer uma dosagem de desinfectante mais elevada, conduzindo à formação acentuada de DBPs. Portanto, há uma necessidade urgente de reavaliar os métodos convencionais de desinfecção e considerar abordagens inovadoras que aumentem a confiabilidade e a robustez da desinfecção evitando a formação de DBPs (LI et al., 2008; WHO, 2018).

Para superar os problemas mencionados acima, a pesquisa e o desenvolvimento de tecnologias alternativas se intensificaram, buscando soluções inovadoras, de alta eficiência e baixo custo. Neste cenário surgiram os processos envolvendo o uso de nanomateriais com propriedades antimicrobianas, como a prata, e a desinfecção eletroquímica, na tentativa de construir sistemas de alto desempenho, em pequena escala ou no ponto de uso (POU), para atender áreas não ligadas a uma rede central e até mesmo em caso de emergência após eventos catastróficos (KERWICK et al., 2005; LI et al., 2008).

De acordo com a Organização Mundial de Saúde, as aplicações da prata ocorrem principalmente em filtros, porém, as evidências atuais disponíveis mostram limitações na eliminação de vírus e protozoários, e por isso não atende às recomendações de desempenho mínimo para produtos de tratamento de POU, que requerem eficácia para duas das três classes de patógenos. Além disso, a grande preocupação é voltada para a liberação de prata na água tratada, uma vez que já foi demonstrada sua toxicidade em células de mamíferos *in vitro* e existe a indicação de alguns efeitos tóxicos em estudos *in vivo* (WHO, 2018).

Buscando aumentar a eficácia dos filtros contendo nanofios de prata (AgNW), diversos estudos têm recorrido à aplicação de potencial elétrico nesses filtros, em todos os casos, resíduos de prata são sempre investigados na água tratada (SCHOEN et al., 2010; LIU et al., 2013; HONG et al., 2016; WEN et al., 2017; TAN et al., 2018).

A desinfecção de águas contaminadas com microrganismos pode ser efetuada também pela aplicação da eletroquímica, a qual oferece diferentes abordagens com base em métodos físicos, químicos e físico-químicos. Essa tecnologia apresenta várias vantagens para o tratamento de águas e efluentes e podem representar a próxima geração de tecnologia para descontaminação de águas (PALMAS et al., 2018).

### 2.4.1 Desinfecção eletroquímica

O sucesso da desinfecção eletroquímica vem sendo associada especialmente à eletrogeração de biocidas, sua principal vantagem é a possibilidade de produzir estas espécies desinfectantes *in situ*, evitando perigos relacionados à manipulação de oxidantes altamente concentrados, e muitas vezes, dispensando a necessidade de produtos químicos adicionais. Nesses casos, o tratamento necessita basicamente da aplicação de baixos potenciais elétricos, resultando em pequeno consumo de energia e tornando fácil o gerenciamento do processo, que pode ser realizado até mesmo de forma remota (GUO et al., 2016; PALMAS et al., 2018).

A desinfecção eletroquímica possibilita a implementação de dispositivos de tratamento em POU, pois tem se mostrado eficiente na eliminação de uma variedade de microrganismos, com geração de desinfectantes a partir dos íons já presentes na água a ser tratada. Embora possa levar a produção dos mesmos DBPs da desinfecção convencional, uma vez que ocorre a formação de cloro a partir de íons cloreto, estudos têm demonstrado que isso pode ser contornado pelos materiais de eletrodos usados e baixas densidades de corrente (PAVLOVIĆ et al., 2014; TAN et al., 2018).

Essa tecnologia pode ainda encontrar aplicações na integração com outros sistemas de tratamento e de maneira descentralizada devido à sua simplicidade, instrumentação compacta, facilidade de operação e automação. Devido às diversas vantagens oferecidas, surgiu um interesse crescente nesta área (RADJENOVIC; SEDLAK, 2015; AHMADI; WU, 2017).

Ghasemian et al. (2017) afirma que o mecanismo de inativação microbiana eletroquímica não é completamente compreendido, mas, sabe-se que as funções fisiológicas vitais das bactérias são baseadas na membrana celular, no citoplasma e nos ácidos nucleicos, assim, danos a qualquer um desses constituintes subcelulares poderiam levar à inativação das mesmas. Palmas et al. (2018) reforça que a ação dos desinfetantes geralmente implica em lise celular, isto é, a dissolução da membrana celular do organismo-alvo causando uma alteração na permeabilidade celular e inibição da atividade enzimática. Quando são eletrogerados *in situ*, sua ação deve ser ainda reforçada pela sinergia com o campo elétrico e, em alguns casos, com alterações de pH, resultando em rápida e efetiva inativação de vários microrganismos.

Li; Zhu; Ni (2011) verificaram danos na superfície celular de bactérias após tratamento eletroquímico, os quais ocorrem com menor intensidade na ozonização e não ocorreram após cloração ou monocloraminação. Os autores mostraram ainda não haver diferenças significativas na eficiência de desinfecção para *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, e *Bacillus subtilis*

quando utilizado o processo eletroquímico, já para os demais métodos citados houve uma menor eficiência na eliminação *Bacillus subtilis*.

A inativação de bactérias tem sido exaustivamente estudada em processos eletroquímicos, os quais já demonstraram eficiência para *Escherichia coli*, *Salmonella typhimurium*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Legionella pneumophila*, *Enterococcus faecalis*, *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis*, *Acinetobacter* spp., *Enterobacter* spp. e bactérias heterotróficas marinhas naturais (POLCARO et al., 2007; BARASHKOV; EISENBERG; IRGIBAEVA, 2011; LI; ZHU; NI, 2011; COSSALI et al., 2016; BRUGUERA-CASAMADA et al., 2017; GHASEMIAN et al., 2017; MORENO-ANDRÉS et al., 2018).

Poucos estudos relatam a aplicação da desinfecção eletroquímica para vírus, porém, tendo em vista as baixas doses infecciosas de vírus (1 a 10 microrganismos) e a resistência apresentada diante de alguns desinfetantes comumente usados, esta classe de microrganismo deve ser considerada na avaliação desses tipos de sistemas (KERWICK et al., 2005; HUANG et al., 2016; METCALF; EDDY, 2016).

Conforme WHO (2017), colifagos somáticos é o grupo de vírus adequado para avaliar a eficiência dos processos de desinfecção, pois apresentam propriedades semelhantes aos vírus patogênicos, principalmente por sua composição, morfologia, estrutura e modo de replicação. Esses vírus utilizam a *Escherichia coli* como hospedeiro e se replicam com mais frequência no trato gastrointestinal de animais de sangue quente, mas também em ambientes aquáticos.

O mecanismo de inativação dos microrganismos pode ser a oxidação direta ou indireta. Na oxidação direta um elétron da espécie orgânica, neste caso um grupo funcional da estrutura celular, é transferido diretamente para o ânodo; esse processo cria um local radical (um elétron desemparelhado), levando a uma série de reações em cadeia que compromete a integridade e leva à morte do microrganismo. Quando a transferência de elétron ocorre de uma espécie inorgânicas para o ânodo resultando na geração de desinfetantes, e os microrganismos são eliminados por ação dessas substâncias químicas geradas, se considera que ocorreu a oxidação indireta (GUO et al., 2016; SERRANO, 2018).

A eletrogeração de desinfetantes é considerada o principal fator responsável pela eficácia na inativação dos diversos microrganismos avaliados, entre as espécies reativas que são comumente geradas, estão espécies de cloro ativo ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HOCl}$ ,  $\text{OCl}^-$ ) e espécies reativas de oxigênio ( $\text{OH}\cdot$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) (BARASHKOV; EISENBERG; IRGIBAEVA, 2011; LI; ZHU; NI, 2011; RAJAB et al., 2015; HUANG et al., 2016; AHMADI; WU, 2017; GHASEMIAN et al., 2017).

Os radicais hidroxilas funcionam como desinfectantes apenas no meio onde são produzidos, sendo considerados uma espécie transitória. Enquanto o íon hidroxila ( $\text{OH}^-$ ) possui o orbital externo completo, além de um elétron disponível para compartilhar, o radical hidroxila ( $\text{HO}\cdot$ ) tem apenas sete elétrons no orbital exterior e, por isso, é extremamente instável, sendo capaz de reagir de forma não seletiva com quase todos os compostos orgânicos ricos em elétrons (HOWE et al., 2016).

Os processos eletroquímicos que envolvem a geração de radicais hidroxilas são conhecidos como processos de oxidação avançada eletroquímicos (EAOPs) e a desinfecção eletroquímica é apenas uma de suas aplicações (PAN et al., 2019).

A eficiência de produção das espécies oxidantes depende, em grande parte, do material do ânodo, porém densidade de corrente, parâmetros geométricos do reator e vazão são fundamentais para se alcançar o sucesso do tratamento (BERGMANN et al., 2002; AHMADI; WU, 2017).

## 2.5 Oxidação anódica eletroquímica (EAO)

Os processos oxidativos avançados eletroquímicos (EAOPs) podem ser baseados em eletro-Fenton (E-Fenton), com eletrogeração dos reagentes da reação Fenton ( $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) acontecendo no cátodo e produção de radicais hidroxilas no meio aquoso, ou em oxidação anódica eletroquímica (EAO), na qual as reações de interesse acontecem no ânodo. Nesta última, os contaminantes são oxidados na superfície do ânodo ou por espécies reativas geradas nesse eletrodo. Apresenta ainda algumas variações, como a oxidação eletrocatalítica (ECO) e foto-eletrocatalítica (PECO), cujas reações são catalisadas pelos materiais de eletrodos e por radiação eletromagnética, respectivamente (PAN et al., 2019).

### 2.5.1 *Materiais de eletrodos*

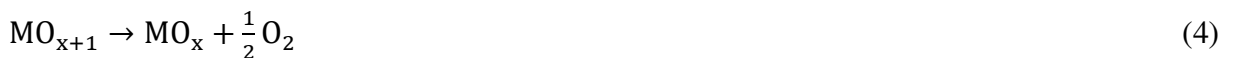
A escolha do material do ânodo é de extrema importância nos processos de EAO e determinante para a eficiência do tratamento de águas, seja na eliminação de microrganismos ou na degradação de poluentes orgânicos; dependendo dos íons presentes no meio, o uso do material anódico apropriado pode favorecer a formação de oxidantes poderosos durante a eletrólise, bem como a formação de subprodutos (CANO et al., 2016).

Eletrodos de óxidos de metais mistos (MMO) estão disponíveis comercialmente a quase 30 anos e são os mais comuns usados como ânodos em estudos de desinfecção eletroquímica da água, sendo conhecidos também como ânodos dimensionalmente estáveis (DSA). O material suporte utilizado é geralmente titânio, devido sua excelente resistência à corrosão, no qual é aplicado uma camada de um ou mais óxidos metálicos, como RuO<sub>2</sub>, IrO<sub>2</sub>, PbO<sub>2</sub> e SnO<sub>2</sub> (RADJENOVIC; SEDLAK, 2015; GHASEMIAN et al., 2017).

Além de ser resistentes à corrosão, os materiais à base de titânio possuem outras características excepcionais como alta condutividade, ser inócuo ao meio ambiente e biocompatível, pois não apresenta toxicidade sendo utilizado até mesmo na medicina (ROY; BERGER; SCHMUKI, 2011; COSSALI et al., 2016; AHMADI; WU, 2017).

Os metais usados no revestimento de DSA podem assumir outro estado de oxidação, assim, o processo eletroquímico inicia-se com a formação de óxidos metálicos superiores que catalisam a transformação de substâncias orgânicas. Por participar diretamente das reações, esse tipo de eletrodo é considerado “ativo” (MOURA et al., 2015; PALMAS et al., 2018).

Com a decomposição da água, o oxigênio da espécie OH<sup>-</sup> se liga ao óxido na superfície do eletrodo (Equação 1), formando um óxido de estado mais elevado (Equação 2) que irá ser consumido pela reação com compostos orgânicos (R) (Equação 3) ou pela evolução do oxigênio (Equação 4), regenerando o sítio ativo do eletrodo (PALMAS et al., 2018).



Em eletrodos não ativos ou quando eletrodos ativos estão completamente oxidados, ocorre a dessorção de radicais hidroxilas da superfície do eletrodo, os quais reagem diretamente com os contaminantes ou entre eles, produzindo outros agentes oxidantes, tais como peróxido de hidrogênio (Equação 5) e ozônio (Equações 6 a 8) (PALMAS et al., 2018).





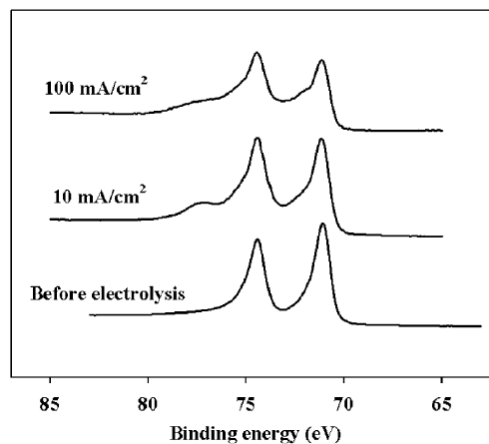
Quando íons cloreto estão presentes ocorre sua adsorção na superfície do ânodo (Equação 9), levando à formação de gás cloro (Equação 10), o qual reage em meio aquoso formando o ácido hipocloroso (Equação 11) e íon hipoclorito (Equação 12), dependendo das condições de pH do meio (PALMAS et al., 2018; SERRANO, 2018).



Outro eletrodo ativo é titânio revestido com platina (Ti/Pt), no qual também se forma óxidos a partir da adsorção do íon hidroxila, e as reações eletroquímicas ocorrem de maneira semelhante ao que foi descrito para DSA (Equações 1 a 8). Jeong et al. (2007) verificaram a formação de óxido de platina utilizando espectroscopia de fotoelétrons por raios X (XPS).

A Figura 3 mostra os espectros obtidos pelos autores supracitados, nos quais é possível observar dois picos correspondentes ao metal  $\text{Pt}^0$  (71,5 e 74,5 eV) antes da eletrólise, após 30 minutos de eletrólise, um novo pico surge em torno de 77 eV indicando a formação de óxido de platina, além da redução na altura dos picos correspondentes ao metal (JEONG et al., 2007).

**Figura 3** – Espectros XPS do ânodo Pt (4f) antes da eletrólise e após 30 min de eletrólise



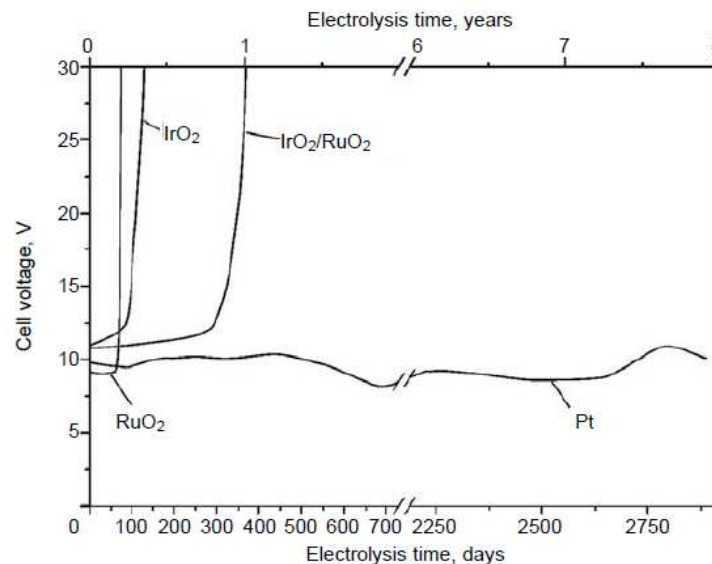
**Fonte:** Jeong et al. (2007)



A vantagem da utilização de ânodo Ti/Pt em comparação com DSA está na sua vida útil, o que geralmente é reduzida pela inversão de polaridade entre os eletrodos, cuja técnica é realizada a fim de remover depósitos calcários do cátodo que podem limitar a corrente elétrica efetiva (KRAFT, 2008).

Kraft (2008) mostrou que nas mesmas condições experimentais e com inversão periódica de polaridade, eletrodos de titânio revestidos com óxidos metálicos apresentaram no máximo um ano de vida útil, enquanto titânio revestido com platina manteve-se com a mesma capacidade mesmo após oito anos de teste, o que pode ser observado na Figura 4.

**Figura 4** – Tensão celular *versus* tempo de eletrólise para eletrodos de titânio revestidos com diferentes materiais ( $CE = 0,8 \text{ mS cm}^{-1}$ ;  $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$  e inversão de polaridade a cada 30 minutos)

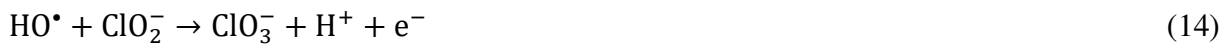


Fonte: Kraft (2008)

Nos últimos anos, eletrodos de diamante dopado com boro (BDD) têm sido muito estudados. Eles são considerados “não-ativos” porque interagem fracamente com  $\bullet\text{OH}$  eletrogerado, deixando-os disponíveis para reagir com os poluentes ou microrganismos presentes no meio aquoso. Este fato representa a grande vantagem quando comparado aos ânodos Ti/Pt e DSA, no entanto, além do alto custo do revestimento BDD que pode impedir sua aplicação em larga escala, o desafio está na escolha do substrato no qual o mesmo pode ser depositado, que também apresenta custo elevado (Nb, W, Ta) ou baixa resistência mecânica, como o silício (Si) que é o substrato tradicionalmente utilizado para o eletrodo BDD (RADJENOVIC; SEDLAK, 2015; GHASEMIAN et al., 2017; BRITO et al., 2018a).



Embora radicais hidroxilas sejam a segunda espécie mais oxidante, perdendo apenas para o flúor, e sua presença no meio possa garantir a eficiência da desinfecção eletroquímica, é de extrema importância considerar que sua alta disponibilidade poderá favorecer a formação de subprodutos indesejáveis. As equações a seguir representam as reações de formação de clorito (Equação 13), clorato (Equação 14) e perclorato (Equação 15) (BRITO et al., 2015; SERRANO, 2018).



Não é possível estabelecer uma comparação adequada da formação de espécies oxidantes e subprodutos entre os diversos tipos de ânodos, pois os estudos utilizam células eletroquímicas de diversas configurações e sob diferentes condições. No entanto, pesquisas têm demonstrado que DSA são muito eficientes na geração de cloro ativo, seguidos por ânodos Ti/Pt (KRAFT, 2008; GHASEMIAN et al., 2017). Enquanto que ânodos com revestimento BDD promovem de maneira mais efetiva a formação de espécies reativas de oxigênio (POLCARO et al., 2007; RAJAB et al., 2015; BRITO et al., 2018a).

Além de THM e HAA que podem ser formados tanto na desinfecção eletroquímica quanto na convencional, clorato e perclorato podem ser formados em quantidades significativas em vários materiais de eletrodos. O potencial de formação difere bastante quando compara-se ânodos com revestimentos de MMO, Pt e BDD, com as maiores concentrações sendo encontradas com a utilização deste último (BERGMANN; ROLLIN; KOPARAL, 2010).

Brito et al. (2015) verificaram que a eletrólise usando BDD em densidades de corrente mais elevadas produz menores concentrações de cloro ativo, acompanhada de formação de clorato e perclorato. O mesmo foi observado por Li et al. (2015) comparando ânodos revestidos com BDD e IrO<sub>2</sub>. Esses estudos evidenciam a transformação dos íons hipoclorito nos subprodutos, clorato e perclorato, pela ação de radicais hidroxilas disponíveis no meio.

A utilização de outros materiais de eletrodos como grafite, aço inoxidável e níquel, também tem sido relatada na literatura, como nos estudos desenvolvidos por Barashkov; Eisenberg; Irgibaeva (2011), Saha; Gupta (2017), Zheng et al. (2017) e Medeiros (2018).

O interesse no grafite é principalmente devido a seu baixo custo e estudos já comprovaram sua capacidade em formar cloro ativo e radicais hidroxilas. No entanto, pouco se sabe sobre a formação de subprodutos e a maior taxa de corrosão do grafite em comparação com os outros materiais pode levar a necessidade de substituição frequente do ânodo (SAHA; GUPTA, 2017; ZHENG et al., 2017).

O níquel apresenta grande resistência à corrosão, sua principal aplicação é na produção de aço inoxidável e vem ganhando espaço na indústria de baterias e produção de hidrogênio (WELLER et al., 2017). Também é utilizado como componente do revestimento de eletrodos, como é o caso do ânodo de titânio revestido com Ni-Sb-SnO<sub>2</sub> aplicado à degradação de ácido húmico por Tang; Yan; Zheng (2014).

A aplicação de eletrodos de níquel na desinfecção eletroquímica foi relatada por Barashkov; Eisenberg; Irgibaeva (2011), no entanto, os autores verificaram menor eficiência na eliminação de *Salmonella typhimurium* quando comparados com eletrodos de aço inoxidável.

Medeiros (2018) demonstrou remoção de *Escherichia coli* em tratamento eletroquímico usando ânodo poroso de níquel, porém, a desinfecção foi acompanhada de aumento considerável no pH, turbidez e cor, o que pode estar associado com a corrosão do ânodo e formação de hidróxido de níquel insolúvel devido ao aumento de pH na região próxima ao ânodo.

A utilização de eletrodos porosos, também chamados tridimensionais, pode representar uma avanço para os processos eletroquímicos, pois uma área ativa maior irá reduzir o consumo de energia (RADJENOVIC; SEDLAK, 2015). Esta afirmação é apoiada por Zhang et al. (2016), que utilizaram ânodo Ti/RuO<sub>2</sub> em reator tubular e concluíram que o consumo de energia elétrica e o custo operacional foram menores do que em outros reatores eletroquímicos convencionais.

### **2.5.2 Configurações de reatores eletroquímicos**

A maioria dos trabalhos tem priorizado mais a investigação das propriedades de eletrodos do que melhorias no reator eletroquímico. Isso torna-se evidente diante do grande número de estudos em escala de laboratório, focados apenas nas características dos materiais utilizados em revestimentos. Porém, a eficiência dos processos eletroquímicos é amplamente dependente da configuração do reator, além de outros parâmetros operacionais (LI et al., 2015; MARTÍNEZ-HUITLE et al., 2015).

O reator batelada é o mais utilizado nas investigações, consistindo de um recipiente com um par de eletrodos (um cátodo e um ânodo) e mistura normalmente obtida por agitação magnética, agitadores mecânicos ou recirculação ( LI; ZHU; NI, 2011; MUKIMIN; WIJAYA; KUNCAKA, 2012; BRITO et al., 2015; CHEN et al., 2016; BRUGUERA-CASAMADA et al., 2017; GHASEMIAN et al., 2017), podendo também ser composto por vários pares de eletrodos (SAHA; GUPTA, 2017).

Esse tipo de reator é muito importante para o estudo das reações, porém, a avaliação da eficiência de tratamentos eletroquímicos exigem reatores com configurações que possam ser ampliadas para escala piloto. Martínez-Huitile et al. (2015) destacam que os modos de agitação aplicados em escala de laboratório devem ser substituídos por promotores de turbulência, a fim de aumentar a eficiência do processo, o que é característico dos projetos de engenharia. Essa medida pode melhorar o transporte de massa e conseqüentemente a eficiência de corrente.

Outro tipo de reator muito utilizado é filtro-prensa, no qual a sobreposição de várias placas de eletrodos com espaçamento mínimo entre eles criam um padrão de fluxo dentro do reator (AHMADI; WU, 2017). Porém, Radjenovic; Sedlak (2015) afirmam que o fluxo paralelo aos eletrodos pode comprometer as taxas de reação, pois a direção do fluxo de corrente é perpendicular à direção do fluxo do eletrólito e, a presença de uma fina camada estagnada na superfície do eletrodo limita a transferência de massa.

Configurações tubulares também foram estudadas, muitos utilizando cátodo cilíndrico de aço inoxidável e ânodo posicionado em seu centro (KÖRBAHTI; TANYOLAC, 2009; VIJAYAKUMAR; SARAVANATHAMIZHAN; BALASUBRAMANIAN, 2016; ZHANG et al., 2016). Eletrodos porosos também são utilizados em reatores desse tipo, possibilitando a operação no modo de fluxo cruzado, o que supera parcialmente as limitações de transferência de massa, devido ao fluxo de líquido resultar na transferência das substâncias por convecção para a superfície do eletrodo (LIU; VECITIS, 2012; ZAKY; CHAPLIN, 2013; RADJENOVIC; SEDLAK, 2015).

Embora vários reatores desenvolvidos permitam operação contínua, a maioria dos estudos é realizada no modo descontínuo. Assim, a água é recirculada para um tanque auxiliar através de uma bomba, a fim de aumentar o número de passagens pelo campo elétrico e, conseqüentemente, a eficiência do processo (MARTÍNEZ-HUITILE et al., 2015). Uma exceção ao modo de operação comumente usado é o trabalho de Huang et al. (2016), cujos experimentos foram conduzidos em uma única passagem de água do mar através da célula eletrolítica DiaClean® 106.101.

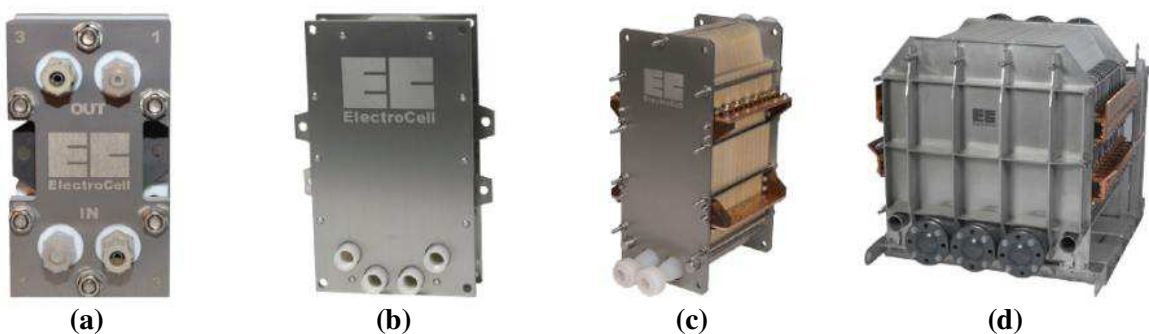
No projeto de reatores, fatores como padrões de fluxo, transporte de massa, cinética de reações e densidade de corrente, ou distribuição potencial na superfície dos eletrodos, apresentam grande influência nos resultados obtidos. Quando se almeja a ampliação para grande escala, esses parâmetros devem ser explorados pela caracterização experimental do reator eletroquímico, pois pequenas melhorias na eficiência resultam em grande redução de custos (MARTÍNEZ-HUITLE et al., 2015; RADJENOVIC; SEDLAK, 2015).

A grande maioria das aplicações de tratamento eletroquímico de águas em escala piloto utilizam reatores que se encontram disponíveis comercialmente, comumente chamados de células eletroquímicas, os quais foram projetadas inicialmente para eletrosíntese, mas têm se mostrado promissoras para aplicação ambiental pelo tratamento de águas e efluentes, podendo ser utilizadas como células únicas ou uma combinação de células (MARTÍNEZ-HUITLE et al., 2015; SCHAEFER; ANDAYA; URTIAGA, 2015).

Entre os fornecedores de células eletroquímicas estão a ElectroCell A/S, Dinamarca, e a WaterDiam, sediada atualmente nos Estados Unidos e França, cujos modelos consistem de eletrodos de placa paralelos.

Na Figura 5 são ilustrados os modelos disponíveis da ElectroCell, que podem ser adquiridos com eletrodos de diferentes materiais e requisitos em termos de área de eletrodo e espaçamento. As especificações completas de cada modelo encontram-se no Anexo A.

**Figura 5** – Modelos de células eletroquímicas comercializadas pela ElectroCell A/S, *Micro Flow Cell* (a), *Electro MP Cell* (b), *Electro Syn Cell* (c) e *Electro Prod Cell* (d)

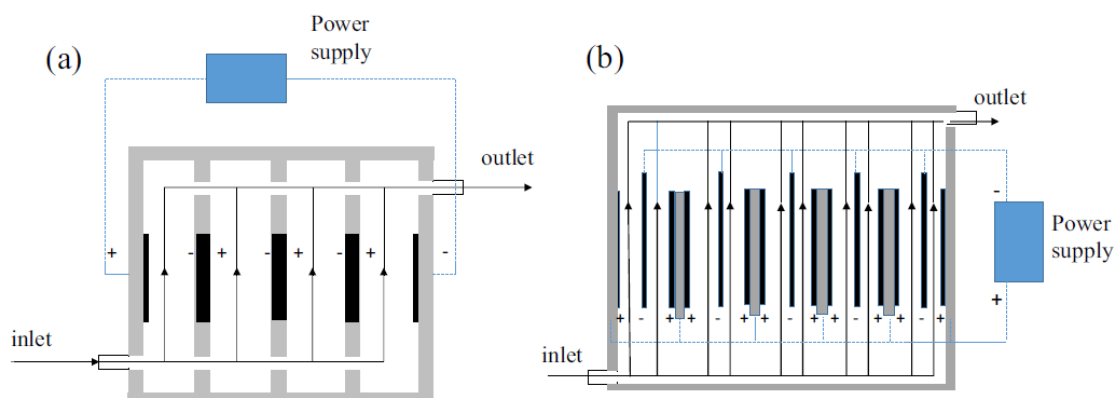


**Fonte:** ElectroCell (2017)

As células eletroquímicas da WaterDiam são constituídas de eletrodos de silício com revestimento BDD. Embora um catálogo com os modelos não esteja disponível, como é o caso da ElectroCell, alguns detalhes são encontrados na literatura, uma vez que suas células eletroquímicas têm sido muito estudadas para o tratamento de águas. A Figura 6 mostra dois

modelos projetados especialmente para tratamento de água e esgoto que foram avaliados por Cano et al. (2016), sendo o tipo de conexão a principal diferença entre eles, que é bipolar na DiaCell tipo 401 e monopolar na DiaCell tipo 1001.

**Figura 6** – Esquema de duas células eletroquímicas da WaterDiam: (a) DiaCell tipo 401 (conexão bipolar) e (b) DiaCell tipo 1001 (conexão monopolar)



**Fonte:** Cano et al. (2016)

### 2.5.3 Sistemas híbridos de oxidação anódica eletroquímica (EAO) e membranas

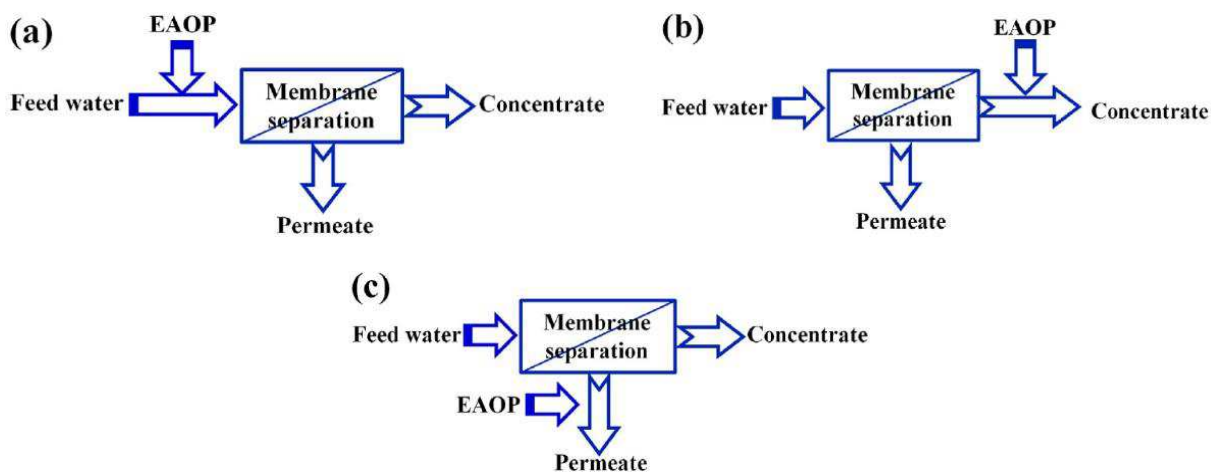
Na busca por processos que superem os tratamentos convencionais, a separação por membranas tem se destacado, no entanto, alguns problemas ainda persistem como a geração de concentrado e dificuldade no controle de *fouling*. Os EAOPs são uma tecnologia emergente no tratamento de águas e também tem suas limitações, porém, sua capacidade de degradação dos contaminantes, entre outras características, pode solucionar problemas da separação por membranas. Por isso, a união dessas duas tecnologias tornou-se se um dos processos mais promissores para o tratamento de águas residuárias (FAN et al., 2016; WENG; PEI, 2016).

Considerando a configuração do sistema, Pan et al. (2019) classifica os processos de acoplamento das tecnologias de membranas e EAOPs de duas maneiras:

- 1) Processo em dois estágios – A separação por membranas e o EAOP acontecem em duas unidades independentes, como mostra a Figura 7. Neste sentido, três configurações são possíveis: EAOP pode ser aplicado como pré-tratamento para o processo de membrana (Figura 7a), possibilitando a redução de incrustação nas membranas ; como tratamento adicional do permeado (Figura 7b), que torna-se inviável dependendo da redução de condutividade elétrica; e como tratamento do concentrado gerado durante a separação por

membranas (Figura 7c), que possui elevada concentração de poluentes e sais, e por isso, deve ser a configuração mais promissora, tendo em vista que a eficiência dos EAOP é muito influenciada pela condutividade elétrica.

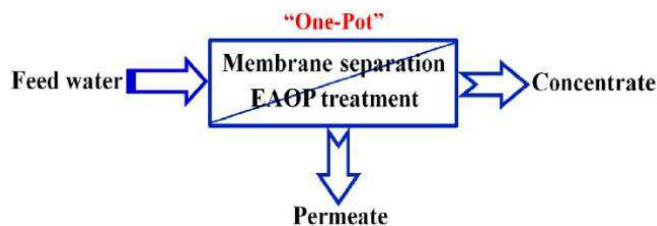
**Figura 7** – Acoplamento de processos de membrana com EAOPs em dois estágios: (a) pré-tratamento da alimentação; (b) tratamento do concentrado; (c) tratamento avançado do permeado



**Fonte:** Pan et al. (2019)

- 2) Processo em um único estágio – As duas tecnologias são aplicadas simultaneamente em uma única unidade, como mostra a Figura 8, conferindo a vantagem de ocupar menos espaço. A eficiência geral pode ser aprimorada pelos efeitos electrocinéticos e pela redução *in situ* da incrustação nas membranas.

**Figura 8** – Acoplamento de processos de membrana com EAOPs em um estágio, “one-pot”



**Fonte:** Pan et al. (2019)

Entre os processos de acoplamento em dois estágios relatados na literatura, destaca-se o tratamento eletroquímico de concentrados de efluentes industriais, obtidos a partir dos processos de nanofiltração e osmose inversa, nos quais se verificou a remoção da Demanda Química de Oxigênio (DQO), degradação de quinolina e ácido perfluorohexanóico (ZHOU et al., 2011; WENG; PEI, 2016; SORIANO; GORRI; URTIAGA, 2017).

Considerando os materiais utilizados na fabricação das membranas, estas podem ser condutoras ou não condutoras. As membranas condutoras incluem membranas de metal/óxido de metal condutor, membranas à base de carbono e membranas poliméricas condutoras; enquanto que as membranas não condutoras são fabricadas a partir de polímeros e materiais cerâmicos, sendo utilizadas apenas como meio de separação ou substrato para membranas condutoras compósitas (PAN et al., 2019).

Membranas condutoras são utilizadas nos acoplamentos com os EAOPs em um único estágio. Diversos autores relataram a purificação de águas utilizando esse tipo de membrana, como por exemplo: membranas metálicas tubulares de aço inoxidável (QIN; MAWSON; ZENG, 2011), Ti/RuO<sub>2</sub> (ZHANG et al., 2016), e TiO<sub>2</sub> sub-estequiométrico (GUO et al., 2016); membrana cerâmica e membrana UF de polisulfona revestidas com nanotubos de carbono (FAN et al., 2016; OMI et al., 2017); membrana de poliacrilonitrila com revestimento de polipirrol (KARIMI; MOHSEN-NIA; AKBARI, 2014), entre outras.

Embora a utilização das membranas não condutoras seja mais frequente nos acoplamento em dois estágios, membranas poliméricas e cerâmicas têm sido aplicadas como simples meio de separação na mesma unidade que ocorre os EAOPs. A vantagem na utilização de membranas não condutoras consiste na sua resistência à diversos métodos de limpeza, como a limpeza química por exemplo.

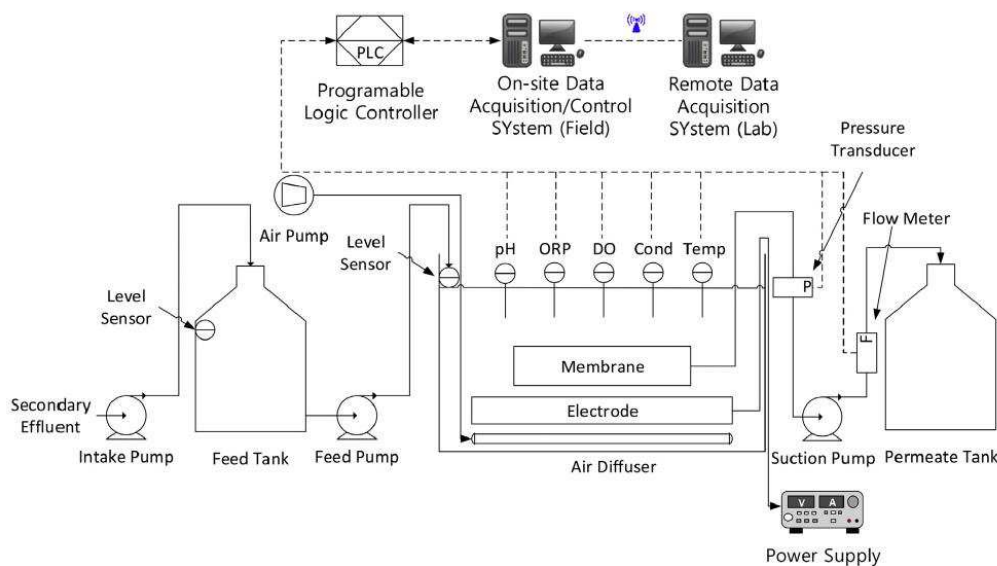
Membranas poliméricas MF e NF foram utilizadas entre eletrodos de placas paralelas, com o sistema operando no modo de fluxo cruzado e recirculação do concentrado para tratamento de água contendo diferentes poluentes. Em todos os casos, verificou-se redução da polarização da concentração e da incrustação na membrana, e ainda aumento da taxa de filtração com o aumento da densidade de corrente (XU et al., 2014; WEI et al., 2015, 2017).

Mameda; Park; Choo (2017) investigaram a utilização do tratamento eletroquímico na mesma unidade que a filtração por membrana cerâmica no tratamento terciário de efluente industrial têxtil. Aparentemente, esses autores foram os primeiros a testar uma célula eletroquímica não comercial em escala piloto, a qual foi composta por doze ânodos de Ti/IrO<sub>2</sub> e treze cátodos de aço inoxidável. O módulo de membrana foi composto por 42 folhas planas de membrana cerâmica MF de alumina.

A Figura 9 mostra o sistema utilizado pelos autores supracitados, os quais confirmaram sua eficácia na remoção de cor, turbidez, DQO, 1,4-dioxano e bactérias totais, além da redução de incrustação nas membranas.



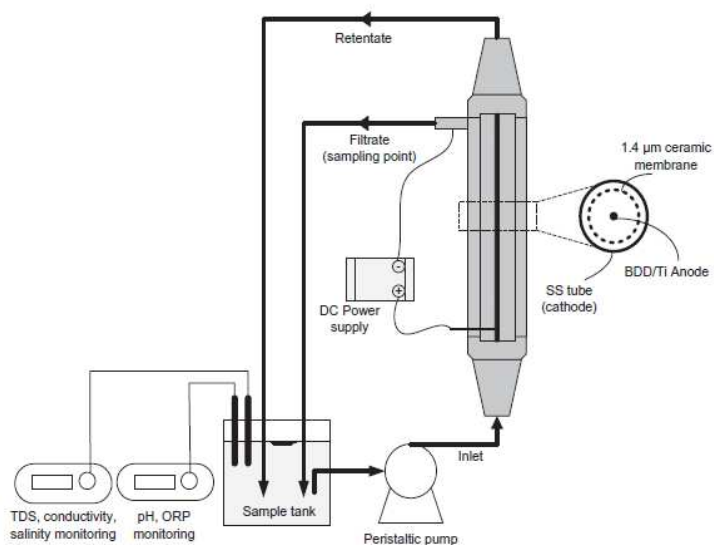
**Figura 9** – Sistema composto por membranas de microfiltração cerâmica e células eletroquímicas usadas no tratamento terciário de efluentes têxteis em escala piloto



Fonte: Mameda; Park; Choo (2017)

Juang et al. (2013) desenvolveram um reator eletroquímico tubular usando ânodo de Ti/BDD e cátodo de aço inoxidável, com uma membrana cerâmica entre eles, para avaliar a aplicabilidade do sistema híbrido na remoção de corante orgânico solúvel e suspensão de partículas simultaneamente. A Figura 10 representa o sistema utilizado nesse estudo, cujo modo de operação envolveu a recirculação do concentrado e permeado.

**Figura 10** – Diagrama esquemático do sistema híbrido de microfiltração eletroquímico.



Fonte: Juang et al. (2013)



### 3 METODOLOGIA

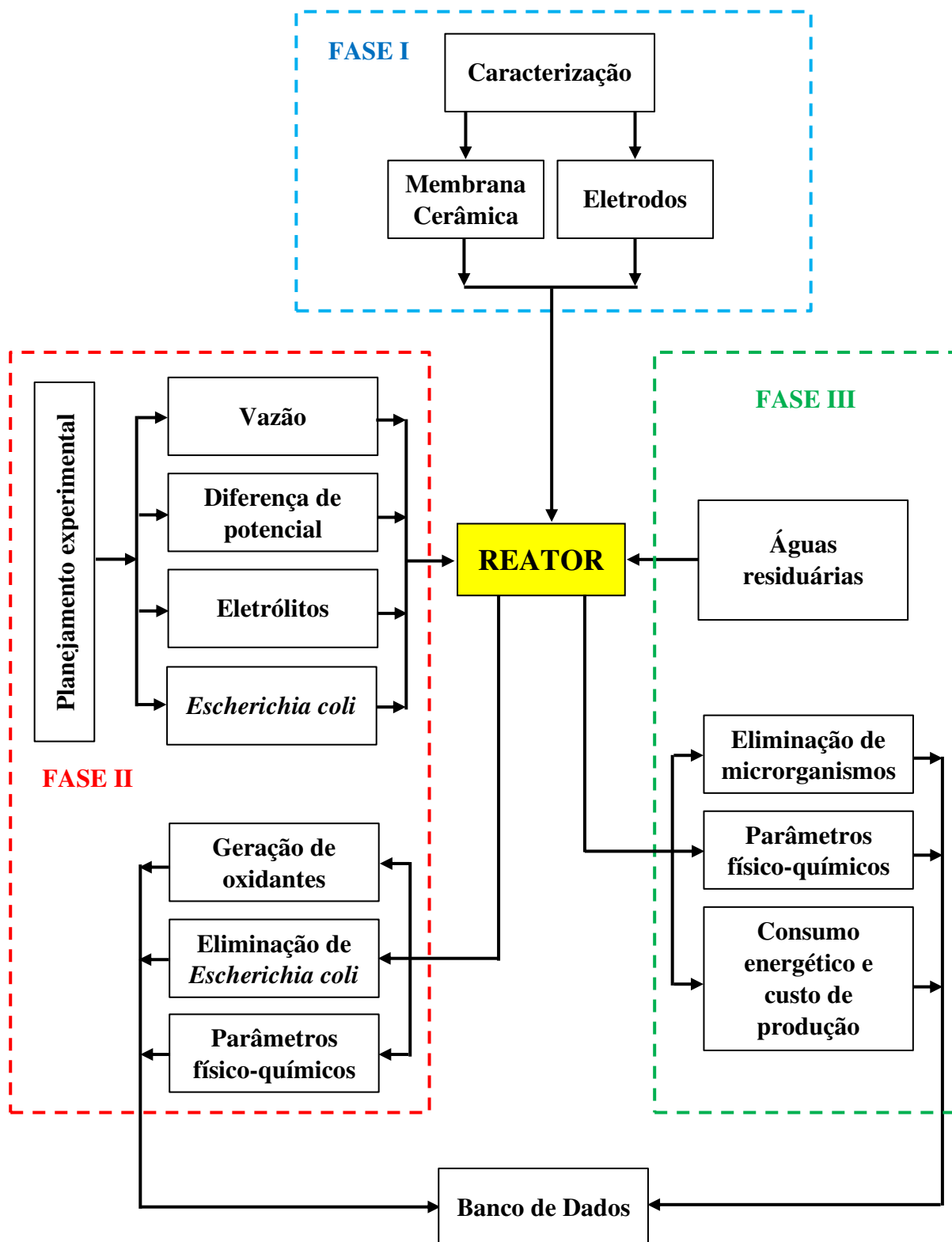
Este trabalho foi desenvolvido no âmbito do Laboratório de Referência em Dessalinização (LABDES) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), onde foi construído um reator eletroquímico tubular composto por cátodo de esponja de níquel, ânodo de titânio revestido com platina (Ti/Pt) e uma membrana cerâmica.

De acordo com suas características morfológicas o reator foi estudado visando a desinfecção de águas residuárias.

A Figura 11 mostra o fluxograma do trabalho, o qual foi dividido em três fases.

- ❖ A **primeira fase** consistiu da preparação e caracterização de membranas cerâmicas tubulares por meio da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), determinação da porosidade aparente e avaliação do comportamento do fluxo permeado, bem como a análise elementar dos eletrodos por Espectrometria de Fluorescência de Raio-X por Energia Dispersiva (EDX) e determinação da porosidade aparente para o eletrodo poroso (esponja de níquel).
- ❖ Na **segunda fase**, o desempenho do reator eletroquímico tubular foi estudado usando um planejamento fatorial com as seguintes variáveis de entrada: NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, diferença de potencial (DDP) e vazão (Q). O fluido de trabalho foi água sintética preparada pela adição de eletrólitos conforme o planejamento, além da adição de *Escherichia coli* com concentração logarítmica constante em todos os ensaios. Avaliou-se a geração de espécies oxidantes, incluindo cloro, e a inativação da bactéria em estudo, sendo construídos modelos empíricos a partir de análise estatística. Posteriormente a desinfecção foi avaliada para diferentes concentrações iniciais de *Escherichia coli*, utilizando as melhores condições experimentais definidas pela aplicação do planejamento fatorial.
- ❖ Na **terceira fase**, foi avaliada a performance de dois protótipos do reator eletroquímico tubular em termos de remoção de cor e turbidez, desinfecção, consumo de energia e custo da produção de água tratada em função da DDP, dos tipos de águas residuárias, que incluem água contaminada com efluentes domésticos e água oriunda de fossa séptica, e suas respectivas concentrações de parâmetros físico-químicos e microbiológicos.

**Figura 11** – Fluxograma das fases que compõem o presente trabalho: Fase I – caracterização do reator e de seus elementos; Fase II – aplicação de planejamento experimental para avaliar o desempenho do reator; Fase III – tratamento eletroquímico de águas residuárias.



### 3.1 Fase I

#### 3.1.1 Membrana cerâmica

As membranas cerâmicas tubulares foram fabricadas no Laboratório de Membranas Cerâmicas (LABCEM)/LABDES da UFCG. A massa cerâmica foi composta principalmente por alumina, cedida pela empresa TREIBACHER SCHLEIFMITTEL BRASIL Ltda, e bentonita proveniente do município Boa Vista/PB. O processo de fabricação, incluindo as etapas de secagem e sinterização foram realizadas conforme Silva et al. (2013).

As membranas confeccionadas em formato tubular foram identificadas como MR01-10 e MR01-25, ambas com 2,2 e 2,6 cm de diâmetro interno e externo, respectivamente, porém, com porosidades diferentes.

Foi realizada a caracterização das membranas quanto ao tamanho de poros, porosidade aparente e fluxo permeado. O tamanho dos poros foi verificado a partir das imagens de MEV em Microscópio *Shimadzu*<sup>®</sup> modelo SSX-550, no Laboratório de Caracterização de Materiais (LCM) da UFCG.

A porosidade aparente foi determinada em triplicada e baseou-se no princípio de Arquimedes (ASTM, 2011; MONTORO; CIOFFI, 2015), sendo calculada pela Equação 16.

$$P_{ap} = \left( \frac{m_u - m_s}{m_u - m_i} \right) \times 100 \quad (16)$$

Onde:  $m_s$  = massa da membrana após secagem a 105°C por 2 horas (g);

$m_i$  = massa da membrana imersa em água deionizada (g);

$m_u$  = massa da membrana úmida (g).

A caracterização do fluxo das membranas cerâmicas foi realizada através da passagem de água dessalinizada pressurizada sob o elemento da membrana, no modo *dead-end*, ou seja, sem produção de concentrado durante o processo. Sua vazão foi monitorada por 2 horas com registros a cada 5 minutos nas pressões 0,5, 1,0, 1,5 e 2,0 bar. As medições de volume do permeado foram realizadas com uma proveta de 2,0 L e o fluxo foi calculado pela Equação 17.

$$J = \frac{V}{t \times A_m} \quad (17)$$

Onde: V = volume do permeado (L);

t = tempo (h);

$A_m$  = área útil da membrana (m<sup>2</sup>).

### 3.1.2 Eletrodos

Os eletrodos utilizados neste trabalho foram uma placa de titânio de espessura 1 mm revestida com 1 µm de platina (Ti/Pt), a qual foi utilizada como ânodo, e uma esponja metálica de níquel, que foi utilizada como cátodo.

Na fabricação de ânodos Ti/Pt, o filme de platina é depositado sobre o substrato que pode ser titânio puro ou uma liga metálica de titânio, na qual adiciona-se principalmente os metais alumínio e/ou vanádio. De acordo com a SHAANXI YUNZHONG INDUSTRY DEVELOPMENT CO., LTD, um dos fabricantes desse tipo de eletrodo, eles possuem excelente atividade catalítica, resistência a corrosão, além de manter a tensão operacional estável. São aplicados à galvanoplastia, proteção catódica, eletrodiálise, tratamento de efluentes, entre outros.

A esponja metálica de níquel é fabricada pela XIAMEN TOB NEW ENERGY TECHNOLOGY Co., LTD e comumente empregada na indústria de baterias como base para cátodos, como baterias níquel-hidrogênio e níquel-cádmio, além de células de combustível. A Tabela 1 apresenta algumas especificações fornecidas pelo fabricante.

**Tabela 1** – Propriedades físico-químicas da esponja porosa de níquel.

Especificações da Esponja Metálica de Níquel	
Espessura	1,5 mm
Porosidade	97%
Pureza	≥ 99,8%
Poros por polegada linear (PPI)	110
Densidade de área	350 ± 20 g m <sup>-2</sup>

**Fonte:** Xiamen Tob New Energy Technology Co., LTD (2019).

As composições elementares da placa Ti/Pt e da esponja de níquel foram investigadas pela Espectrometria de Fluorescência de Raio-X por Energia Dispersiva (EDX), cuja análise foi realizada utilizando o equipamento EDX-720 *Shimadzu*<sup>®</sup> no LCM da UFCG.

O EDX é uma técnica analítica útil para identificar todos os elementos presentes em um material em termos de concentração percentual. Para os processos eletroquímicos é fundamental conhecer a composição elementar dos eletrodos, o que permite fazer uma análise das substâncias que podem ser liberadas na água devido à corrosão, além disso, a pureza dos materiais é fundamental para garantir a eficiência dos processos eletroquímicos.

A porosidade aparente da esponja de níquel também foi avaliada experimentalmente, sendo determinada em triplicata usando a metodologia descrita anteriormente para a membrana cerâmica tubular, que é baseada no princípio de Arquimedes, a fim de comparar o resultado com a especificação fornecida pelo fabricante.

### **3.1.3 Reator eletroquímico**

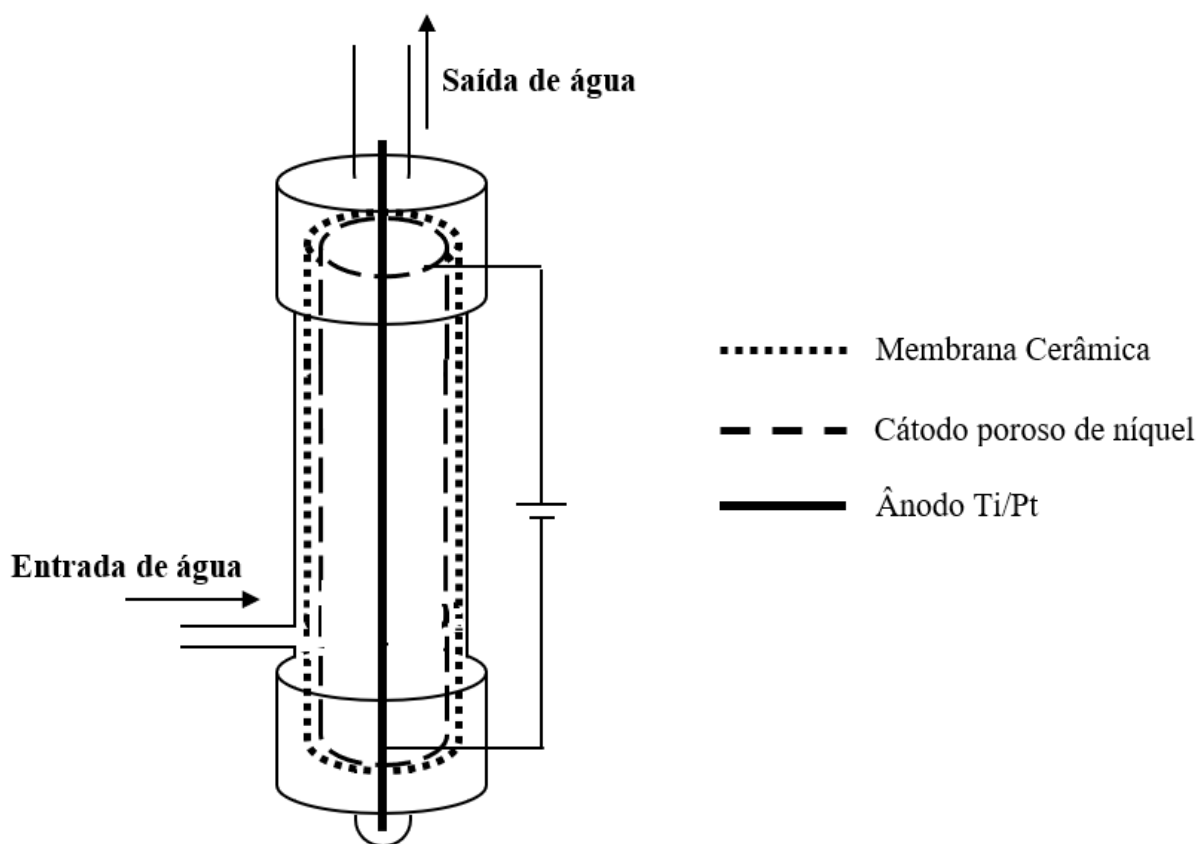
O reator eletroquímico tubular é constituído por um cátodo poroso de níquel e um ânodo de titânio revestido com platina (Ti/Pt) posicionados no centro de uma membrana cerâmica tubular de alumina, todos estes elementos são dispostos em uma carcaça tubular de policloreto de vinila (PVC). A esponja de níquel foi adquirida como folha plana e modelada para o formato tubular. O ânodo é uma placa de titânio com espessura de 1 mm revestida com 1 µm de platina cortada para se obter largura de 3 mm.

O reator possui uma das extremidades fechada e a alimentação é realizada por uma entrada lateral, fazendo com que o fluido permeie a membrana na direção axial, e em seguida seja submetido ao campo elétrico, saindo pela extremidade aberta.

A membrana cerâmica utilizada tem a função de remover os sólidos em suspensão, mas devido à direção do fluxo também funciona como um promotor de turbulência, favorecendo o transporte de massa.

Na Figura 12 encontra-se uma representação esquemática do reator eletroquímico tubular, no qual o cátodo é alocado dentro da membrana cerâmica e o ânodo Ti/Pt é posicionado no centro dos demais elementos que compõem o reator, com espaçamento de 1 cm entre os eletrodos. Este espaçamento é mantido pela fixação do ânodo nas extremidades do reator e, por isso, este eletrodo possui comprimento maior do que os outros componentes.

**Figura 12** – Representação esquemática do reator eletroquímico tubular com membrana cerâmica.



A configuração do reator eletroquímico tubular se assemelha ao reator desenvolvido por Juang et al. (2013), no entanto, estes autores utilizaram uma membrana cerâmica entre o cátodo e o ânodo, o modo de operação foi fluxo cruzado e as correntes do permeado e concentrado foram misturadas e recirculadas pelo reator, visando a remoção de turbidez e Demanda Química de Oxigênio (DQO).

Dois protótipos foram fabricados para o presente trabalho, a diferença entre eles consiste basicamente no comprimento e volume do reator e tipo de membrana utilizada, sendo a membrana MR01-10 menos porosa que a MR01-25 e, por isso, apresenta fluxo de água permeada inferior. O volume efetivo dos reatores foi determinado em triplicata, enchendo-os com água e transferindo a mesma para uma proveta, na qual foi realizada a medição do volume.

Na Tabela 2 estão apresentadas as dimensões dos elementos que compõem os dois protótipos, nomeados de RET-01 e RET-02, bem como o volume efetivo de cada um deles.

**Tabela 2** – Dimensões dos componentes e volume dos reatores desenvolvidos.

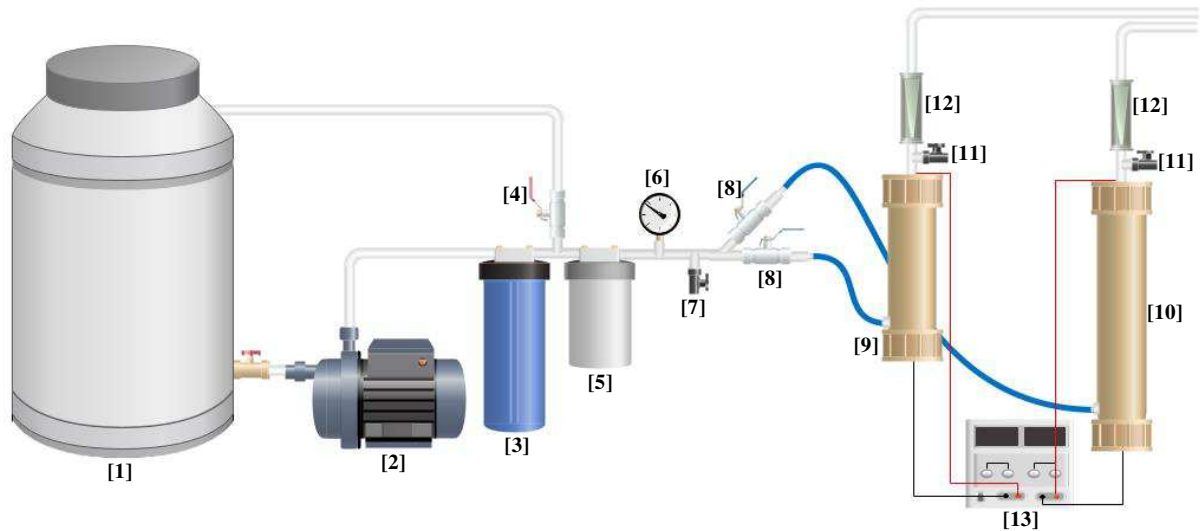
		<b>RET-01</b>	<b>RET-02</b>
Ânodo	Comprimento (cm)	27,0	42,6
	Largura (cm)	0,3	0,3
	Espessura (cm)	0,1	0,1
	Área superficial (cm <sup>2</sup> )	21,6	34,1
Cátodo	Comprimento (cm)	21,3	39,3
	Diâmetro interno (cm)	1,9	1,9
	Espessura (cm)	0,15	0,15
	Área superficial (cm <sup>2</sup> )	127,1	234,6
Membrana	Tipo	MR01-25	MR01-10
	Comprimento (cm)	21,3	39,3
	Diâmetro interno (cm)	2,2	2,2
	Espessura (cm)	0,2	0,2
	Área superficial (cm <sup>2</sup> )	147,2	271,6
Carcaça PVC	Comprimento (cm)	23,4	40,7
	Diâmetro interno (cm)	4,0	4,0
Reator	Volume (cm <sup>3</sup> )	236,6	498,3

A Figura 13 traz uma representação esquemática do sistema montado para os tratamentos eletroquímicos, no qual os reatores foram posicionados de forma vertical. Os componentes do sistema são os seguintes:

- ❖ Tanque de 50 L, onde é colocada a água para alimentação do sistema [1];
- ❖ Bomba centrífuga *Procon*<sup>®</sup> 1/3 HP [2];
- ❖ Filtro cartucho de polipropileno com retenção de partículas classe D (15-30 µm) [3];
- ❖ Válvula *by-pass* que permite controlar a pressão da água que segue para os reatores eletroquímicos, retornando o restante para o tanque [4];
- ❖ Filtro de carvão ativado com retenção de partículas classe C (5-15 µm) [5]
- ❖ Manômetro *GE*<sup>®</sup> 60 psi/4 bar [6];
- ❖ Torneira para coleta de água da alimentação [7];
- ❖ Válvulas para alimentação dos reatores de forma independente [8];
- ❖ Reator eletroquímico tubular RET-01 [9];
- ❖ Reator eletroquímico tubular RET-02 [10]
- ❖ Torneiras para coleta de água na saída do reator [11]
- ❖ Rotâmetros *NBGF*<sup>®</sup> 2 GPM/4 LPM [12];

- ❖ Fonte de alimentação *Minipa*<sup>®</sup> CC de 0-30V/3A, para aplicação da diferença de potencial (DDP) [13].

**Figura 13** – Sistema utilizado para os tratamentos eletroquímicos de água.



## 3.2 Fase II

### 3.2.1 Tratamentos eletroquímicos

Todos os experimentos realizados nesta fase foram executados utilizando o protótipo RET01, com águas sintéticas compostas por no máximo dois eletrólitos visando identificar a eletrogeração de diferentes oxidantes, pois como afirma Huang et al. (2016), a análise de oxidantes individuais durante a eletrólise de águas é extremamente difícil devido à complexidade da matriz aquosa e às reações potencialmente rápidas.

Para estudar o desempenho do reator eletroquímico tubular na geração de espécies oxidantes e também na eliminação de microrganismos, foi elaborado um planejamento fatorial  $2^4$ . As variáveis de entrada foram os eletrólitos NaCl e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, diferença de potencial (DDP) e vazão (Q).

A Tabela 3 mostra a matriz do planejamento experimental.



**Tabela 3** – Matriz do planejamento fatorial  $2^4$  com valores codificados e reais, respectivamente.

Experimento	NaCl (mg L <sup>-1</sup> )		Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (mg L <sup>-1</sup> )		DDP (V)		Q (L min <sup>-1</sup> )	
1	(-1)	0	(-1)	0	(-1)	4	(-1)	1,6
2	(-1)	0	(-1)	0	(-1)	4	(+1)	3,4
3	(-1)	0	(-1)	0	(+1)	12	(-1)	1,6
4	(-1)	0	(-1)	0	(+1)	12	(+1)	3,4
5	(-1)	0	(+1)	1000	(-1)	4	(-1)	1,6
6	(-1)	0	(+1)	1000	(-1)	4	(+1)	3,4
7	(-1)	0	(+1)	1000	(+1)	12	(-1)	1,6
8	(-1)	0	(+1)	1000	(+1)	12	(+1)	3,4
9	(+1)	1000	(-1)	0	(-1)	4	(-1)	1,6
10	(+1)	1000	(-1)	0	(-1)	4	(+1)	3,4
11	(+1)	1000	(-1)	0	(+1)	12	(-1)	1,6
12	(+1)	1000	(-1)	0	(+1)	12	(+1)	3,4
13	(+1)	1000	(+1)	1000	(-1)	4	(-1)	1,6
14	(+1)	1000	(+1)	1000	(-1)	4	(+1)	3,4
15	(+1)	1000	(+1)	1000	(+1)	12	(-1)	1,6
16	(+1)	1000	(+1)	1000	(+1)	12	(+1)	3,4

DDP – Diferença de potencial

Q – Vazão na saída do reator

O cloreto de sódio (NaCl) foi escolhido como eletrólito para proporcionar o estudo da formação de cloro a partir da oxidação dos íons cloreto, e o sulfato de sódio (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) por ser um dos eletrólitos mais utilizados em processos eletroquímicos, inclusive no estudo da formação de radicais hidroxilas como realizado por Bruguera-Casamada et al. (2017).

Os níveis de concentração dos eletrólitos e DDP foram estabelecidos com base nos estudos realizados por Kerwick et al. (2005), Bruguera-Casamada et al. (2017) e Medeiros (2018). Os níveis de vazão corresponderam às pressões de operação entre 0,5 e 1,5 bar.

A execução dos experimentos listados na Tabela 3 ocorreu utilizando o sistema descrito na Figura 13, avaliando-se a influência das variáveis de entrada em cada uma das seguintes variáveis resposta: eletrogeração de cloro total, degradação de N,N-dimetil-p-nitrosoanilina (RNO) e inativação de *Escherichia coli*. A avaliação de cada uma das variáveis resposta ocorreu em experimentos executados separadamente, com duas repetições de cada ponto fatorial, totalizando 32 experimentos.

Antes dos tratamentos eletroquímicos, a água da alimentação foi recirculada durante 10 minutos através da válvula *bay-pass* (Figura 13 [4]), para garantir a homogeneidade da mesma. O sistema foi operado no modo contínuo, sem recirculação da água que sai do reator e em todos

os experimentos as amostras de água tratada foram coletadas após 2 minutos e 30 segundos do início da operação.

Nos ensaios utilizados para quantificar a eletrogeração de cloro, a água da alimentação continha apenas os eletrólitos nas quantidades descritas na Tabela 3. O teor de cloro total foi determinado nas amostras coletas após os diferentes tratamentos eletroquímicos e foram investigadas variações de pH, turbidez e condutividade elétrica, além de concentrações de metais na água tratada, considerando que metais que compõem o material dos eletrodos podem ser liberados para o meio aquoso.

A degradação de RNO foi utilizada para avaliar indiretamente o potencial de oxidação total no reator, que inclui a ação de radicais hidroxilas. Para isso, essa substância foi adicionada às águas compostas pelos eletrólitos NaCl e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, conforme Tabela 3, antes dos tratamentos eletroquímicos, em concentração de 1 mg RNO L<sup>-1</sup> em todos os experimentos, assim como foi realizado por Barashkov; Eisenberg; Irgibaeva (2011).

A presença de RNO e subprodutos dessa substância na água tratada foi verificada pela varredura do espectro entre 300 e 600 nm em espectrofotômetro UV-Vis DR 5000 HACH®. Os valores de absorvância medidos em 440 nm foram convertidos em concentração usando uma curva de calibração com 9 pontos, com concentrações de RNO variando entre 0,1 e 1,5 mg L<sup>-1</sup>. O percentual de degradação (%D<sub>RNO</sub>) foi calculado pela Equação 27.

$$D_{\text{RNO}}(\%) = \left( \frac{C_0 - C}{C_0} \right) \times 100 \quad (27)$$

Onde: C<sub>0</sub> = concentração de RNO na alimentação (mg L<sup>-1</sup>);

C = concentração de RNO após o tratamento eletroquímico (mg L<sup>-1</sup>).

Para estudo da eliminação de *Escherichia coli*, foi adicionada uma alíquota da suspensão bacteriana em fase exponencial de crescimento na água da alimentação, a qual foi preparada pela adição dos eletrólitos conforme o planejamento fatorial, de maneira que a concentração após a diluição em todos os experimentos fosse na ordem de 10<sup>4</sup> UFC/mL de *Escherichia coli*.

Após definição das melhores condições operacionais, o potencial de desinfecção do reator eletroquímico tubular foi ainda verificado para concentrações iniciais de 10<sup>5</sup> e 10<sup>6</sup> UFC/mL de *Escherichia coli*.

O percentual de remoção de microrganismos foi calculado pela Equação 28 e a remoção em termos de logaritmo pela Equação 29:

$$R(\%) = \left( \frac{N_0 - N}{N_0} \right) \times 100 \quad (28)$$

$$R(\log) = \log_{10} \left( \frac{N}{N_0} \right) \quad (29)$$

Onde:  $N_0$  = concentração de microrganismo na alimentação (UFC mL<sup>-1</sup>);

$N$  = concentração de microrganismo após o tratamento eletroquímico (UFC mL<sup>-1</sup>).

A metodologia das análises físico-químicas e microbiológicas, assim como o isolamento da bactéria *Escherichia coli* utilizada neste trabalho, são descritos nas próximas subseções.

Os resultados da Fase II foram submetidos à Análise de Variância (ANOVA) e análise de regressão, buscando-se os fatores (variáveis de entrada) que influenciam significativamente nas variáveis resposta, além da obtenção dos modelos matemáticos empíricos. Todas as análises estatísticas foram realizadas no software Minitab® 17.0 usando intervalo de confiança de 95%.

### 3.2.2 Análises Físico-Químicas

As espécies de cloro foram determinadas pelo método colorimétrico 4500-Cl G do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA; AWWA; WEF, 1998), usando o reagente N,N-dietil-p-fenilenodiamina (DPD). Após o desenvolvimento da coloração vermelha, característico da reação entre o cloro e o reagente DPD, as medidas de absorvância foram realizadas a 515 nm em espectrofotômetro UV-Vis DR 5000 HACH® e correlacionadas à concentração de cloro por meio de uma curva de calibração.

Os valores de pH foram determinados em pHmetro HI 8424 HANNA®, condutividade elétrica em condutímetro DL-150 DEL LAB® e turbidez em turbidímetro 2100P HACH®.

As análises físico-químicas foram realizadas em triplicata, exceto a análise de metais que foi em duplicata. Para análise de metais, as amostras foram acidificadas com HNO<sub>3</sub> até pH de aproximadamente 2,0, procedendo-se da mesma forma para a solução padrão e água deionizada utilizada como branco. As concentrações de níquel e alumínio foram determinadas por espectrometria de absorção atômica eletrotérmica usando o equipamento AA240 VARIAN®, com atomização em forno de grafite.

### 3.2.3 Análises de *Escherichia coli*:

As análises de *Escherichia coli* foram realizadas em duplicata por meio da técnica de membrana filtrante descrita no método 9222 D do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA; AWWA; WEF, 1998), no qual 1 mL da amostra, ou de uma diluição, é filtrada através de membrana estéril com poros de 0,45 µm, posteriormente a membrana é colocada sobre uma placa contendo meio de cultura específico e incubada a 44°C por 24 horas.

O meio de cultura utilizado foi *Tryptone Bile X-Glucuronide Medium* (TBX), que contém substrato cromogênico responsável por reagir com a enzima  $\beta$ -glucuronidase deste microrganismo formando colônias azuis ou azul esverdeadas, as quais são enumeradas e o resultado é expresso como Unidade Formadora de Colônia por mililitro (UFC/mL).

### 3.2.4 Isolamento de *Escherichia coli*:

A cepa de *Escherichia coli* utilizada nos experimentos eletroquímicos foi isolada a partir da água poluída de uma lagoa do Campus I da UFCG.

Após a coleta da amostra, foi realizada a detecção de *Escherichia coli* pela técnica de membrana filtrante descrita anteriormente. Algumas colônias dessa bactéria foram transferidas para placa contendo TBX pela técnica de estriamento e submetidas à incubação a 35°C por 24 horas. O procedimento foi repetido até a obtenção de colônias puras na placa.

As colônias puras de *Escherichia coli* foram eluídas e mantidas em Caldo Modificado de *Scholtens* (MSB), sendo sempre renovada antes da sua utilização, por meio da mistura de 1 mL da cepa com 9 mL de MSB e incubação a 37°C *overnight*, para se obter uma cultura em fase exponencial de crescimento ( $10^8$  UFC/mL).

## 3.3 Fase III

### 3.3.1 Águas residuárias

Nesta fase do trabalho avaliou-se o desempenho de dois protótipos do reator eletroquímico tubular (RET-01 e RET-02) por meio da aplicação de tratamentos eletroquímicos

em três águas residuárias com diferentes características físico-químicas e microbiológicas, sendo elas provenientes de uma lagoa localizada no Campus I da UFCG que recebe efluentes domésticos, coletadas em junho de 2019 (Água Residuária 01) e em fevereiro de 2020 (Água Residuária 02), e de uma fossa séptica também localizada no Campus I da UFCG, coletada em março de 2020 (Água Residuária 03).

### 3.3.2 *Tratamentos eletroquímicos*

Os tratamentos eletroquímicos na Fase III foram realizados utilizando os dois protótipos desenvolvidos (RET-01 e RET-02) em modo de operação contínuo, sem recirculação da água.

No reator RET-01 os tratamentos foram executados com vazão de 1,6 L min<sup>-1</sup> e diferença de potencial elétrico (DDP) de 12 V, porém, para Água Residuária 03 variou-se a DDP entre 10 e 14 V.

Os tratamentos realizados no reator RET-02 foram executados com vazões mais baixas (0,75 e 0,40 L min<sup>-1</sup>) pois a membrana cerâmica neste reator apresenta baixo fluxo, além disso, em alguns casos a DDP utilizada foi apenas 10 V, pois acima deste potencial a corrente ultrapassaria o limite de corrente da fonte elétrica (3 A).

Todas as amostras de água tratada foram coletadas após 2 minutos e 30 segundos do início da operação.

### 3.3.3 *Análises físico-químicas e microbiológicas*

As análises físico-químicas, todas realizadas em triplicata, incluíram determinações de pH, condutividade elétrica, turbidez e cor, as quais foram realizadas por métodos instrumentais usando pHmetro HI 8424 HANNA<sup>®</sup>, condutímetro DL-150 DEL LAB<sup>®</sup>, turbidímetro 2100P HACH<sup>®</sup> e colorímetro AK530 AKSO<sup>®</sup>, respectivamente. O teor de cloretos foi quantificado pelo método argentométrico 4500-Cl<sup>-</sup> B do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA; AWWA; WEF, 1998).

A avaliação microbiológica consistiu de análises de *Escherichia coli*, realizadas como descrito no item 3.2.3, e análises de colifagos somáticos, que foram quantificados por ensaio de placa conforme a ISO 10705:2 (2000), sendo realizadas em duplicata.

Para análise dos vírus colifagos somáticos, as amostras foram filtradas em filtro de seringa com poros de 0,22 µm para retenção das bactérias; 1 mL do filtrado, ou de uma diluição,

foi misturado com 1 mL da cepa hospedeira de *Escherichia coli* e Ágar semi-sólido Modificado de *Scholtens* (MSAss) previamente aquecido a 55°C. O conteúdo foi então vertido em placa contendo Ágar Modificado de *Scholtens* (MSA) e incubado a 37°C por 18 ± 2 horas. As regiões onde observou-se ausência do crescimento bacteriano (placas) foram quantificadas e o resultado expresso como Unidade Formadora de Placa por mililitro (UFP/mL).

### 3.3.4 Limpeza das membranas cerâmicas

A limpeza das membranas cerâmicas foi efetuada apenas entre os experimentos que utilizavam águas com composições diferentes, assim como a limpeza de todo o sistema. Para o mesmo tipo de água não foi necessário efetuar a limpeza, pois não houve queda na vazão de água tratada durante a execução dos experimentos, o que indicaria a formação de incrustação nas membranas.

Para esta limpeza, as membranas ficaram imersas em solução de NaOH 1 mol L<sup>-1</sup> por 24 horas, em seguida foram enxaguadas com água deionizada e submetida à ultrassom com frequência de 25 kHz por 30 minutos no equipamento Ultrassom USC 2850 UNIQUE®.

### 3.3.5 Eficiência energética e Análise de custos

O consumo energético do reator foi calculado usando a Equação 30 e o custo dos tratamentos eletroquímicos foi estimado com base na tarifa 0,26 R\$/kW h.

$$E = \frac{DDP \times I \times 0,65}{Q} \quad (30)$$

Onde: DDP = diferença de potencial (V);

I = corrente elétrica (A);

Q = vazão de água (m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup>);

0,65 é o fator de conversão de Volt-Ampere para Watts.



## 4 RESULTADOS PARCIAIS E DISCUSSÃO

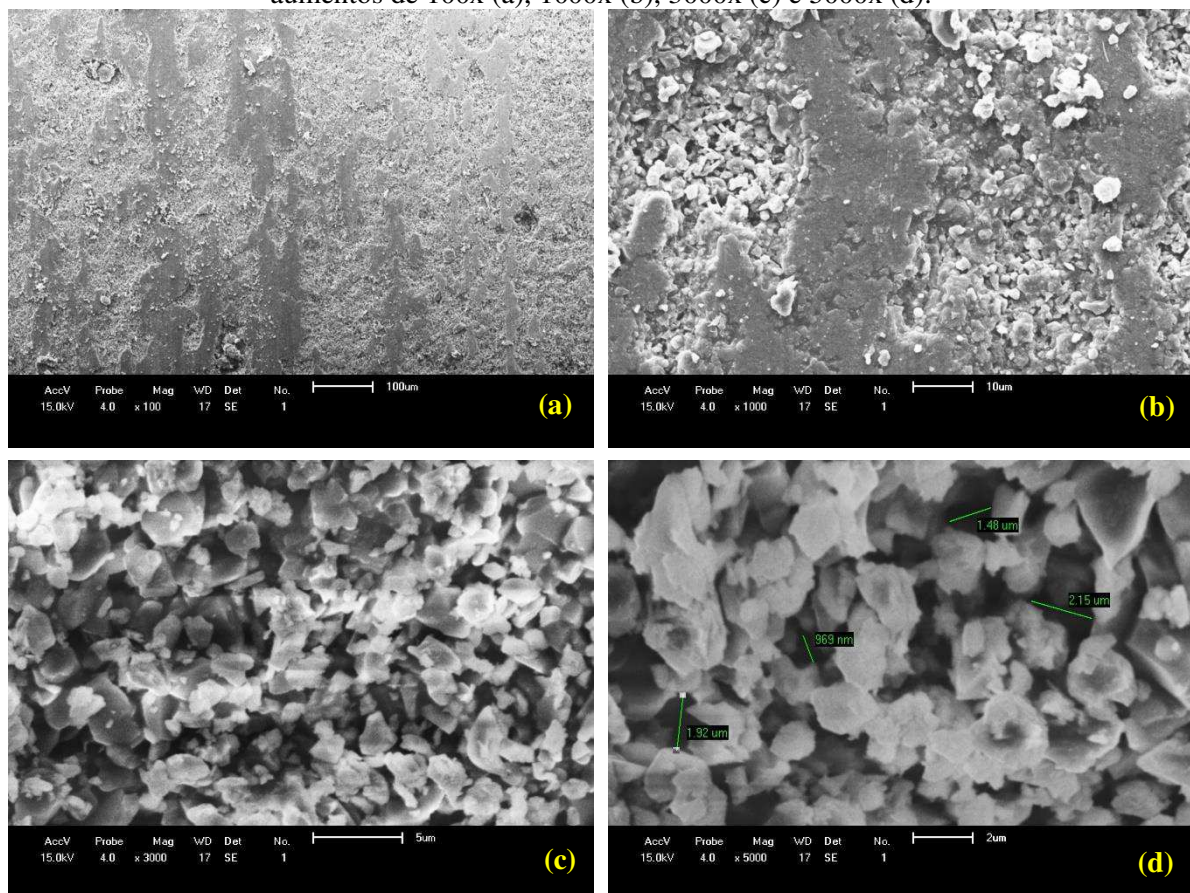
### 4.1 Fase I

#### 4.1.1 Caracterização das membranas cerâmicas

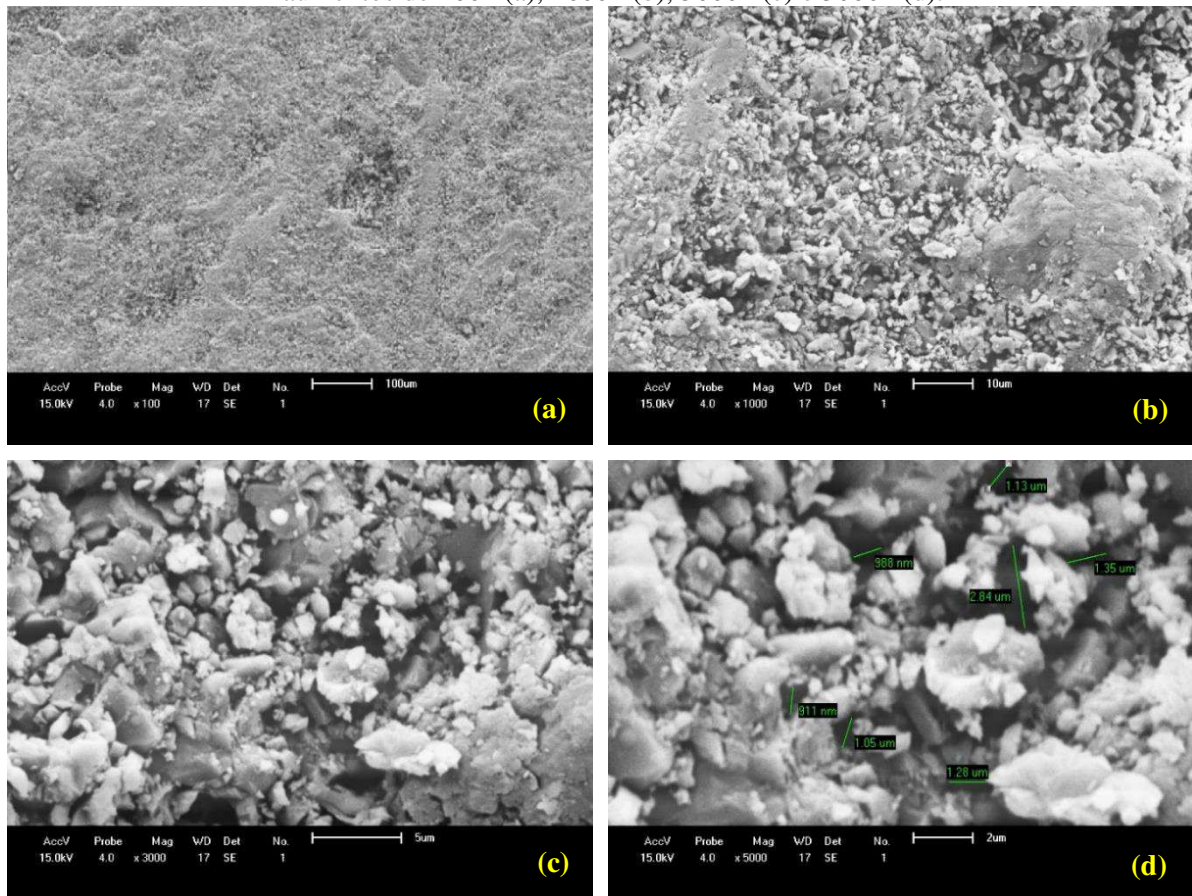
As membranas do tipo MR01-10 apresentaram porosidade aparente de  $42,79\% \pm 0,29$ , enquanto que a porosidade aparente das membranas tipo MR01-25 foi de  $53,24\% \pm 1,32$ . A diferença nas características morfológicas das membranas em estudo se deve à proporção das matérias primas utilizadas na preparação da massa cerâmica. Estes resultados se aproximam dos valores obtidos por Silva; Freitas; Lira (2015) e Zawrah et al. (2014) que elaboraram membranas cerâmicas de alumina e verificaram porosidade de 45% e 58,35%, respectivamente.

A estrutura morfológica da superfície das membranas foi avaliada pela Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). As Figuras 14 e 15 mostram micrografias com aumentos de 100x (a), 1000x (b), 3000x (c) e 5000x (d).

**Figura 14** – Micrografias da membrana MR01-10 por Microscopia Eletrônica de Varredura com aumentos de 100x (a), 1000x (b), 3000x (c) e 5000x (d).



**Figura 15** – Micrografias da membrana MR01-25 por Microscopia Eletrônica de Varredura com aumentos de 100x (a), 1000x (b), 3000x (c) e 5000x (d).

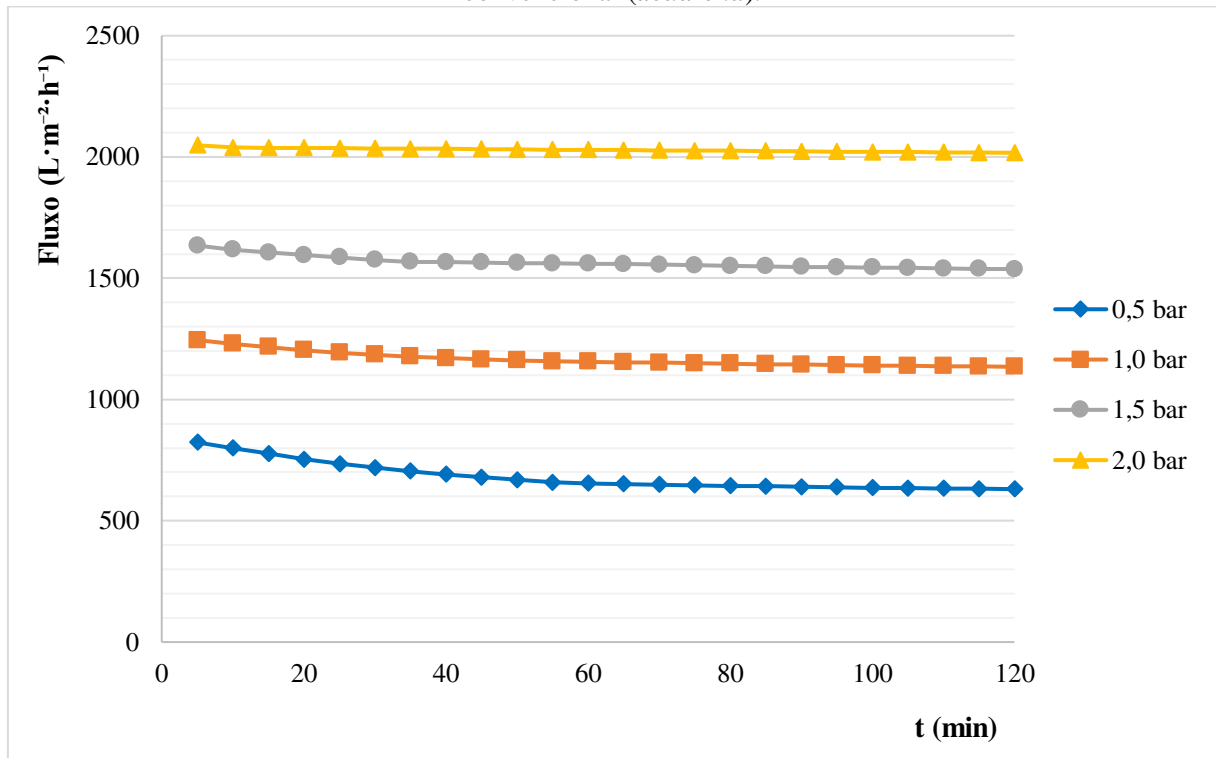


Nas micrografias das membranas MR01-10 (Figura 14) e MR01-25 (Figura 15) é possível observar a ausência de rachaduras, elevada rugosidade da superfície e irregularidade das partículas. Além disso, verifica-se que para a membrana MR01-10 o tamanho dos poros varia entre 969 nm e 2,15  $\mu\text{m}$ , já a membrana MR01-25 apresenta poros variando entre 911 nm e 2,84  $\mu\text{m}$ . Isso confirma a adequação das membranas para aplicações em microfiltração, visto que o tamanho dos poros não ultrapassa 10  $\mu\text{m}$ , como afirma Singh; Purkait (2019). Essa característica também é semelhante às membranas cerâmicas de alumina elaboradas por Silva; Freitas; Lira (2015) que apresentou diâmetro médio de poro 0,87  $\mu\text{m}$  e Zawrah et al. (2014) onde foi observada variação entre 404 nm e 3,05  $\mu\text{m}$ , e também à membrana utilizada por Juang et al. (2013) que relataram tamanho médio de poros de 1,4  $\mu\text{m}$ .

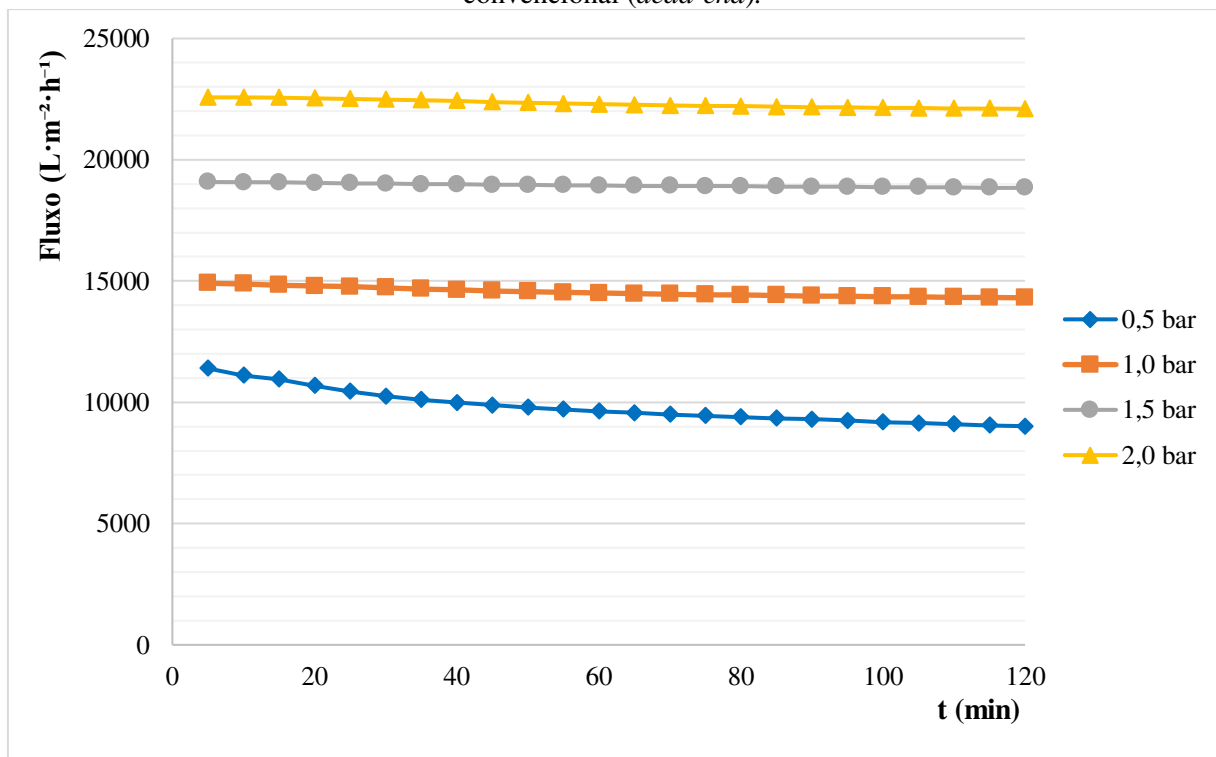
As Figuras 16 e 17 exibem o fluxo de água dessalinizada permeada pelas membranas cerâmicas em estudo com escoamento convencional (*dead-end*) para diferentes pressões de operação, com medidas em intervalos de tempo regulares durante 120 minutos.



**Figura 16** – Fluxo permeado de água dessalinizada para a membrana MR01-10 com escoamento convencional (*dead-end*).



**Figura 17** – Fluxo permeado de água dessalinizada para a membrana MR01-25 com escoamento convencional (*dead-end*).



Os fluxos de água permeada através da membrana MR01-10 após 120 minutos de operação foram 630,4, 1.134,6, 1.538,1 e 2.017,2 L m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> para as pressões 0,5, 1,0, 1,5 e 2,0 bar, respectivamente. Os fluxos de água permeada através da membrana MR01-25 foram em média 12,5 vezes superior aos fluxos da membrana MR01-10, atingindo 9.016,3, 14.306,6, 18.842,5 e 22.100,9 L m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> para as pressões de 0,5, 1,0, 1,5 e 2,0 bar, respectivamente. A característica de fluxo das membranas está diretamente relacionada com a porosidade, visto que a membrana MR01-25 apresenta porosidade aparente cerca de 24% maior que a membrana MR01-10.

A elevada taxa de fluxo é desejável para os processos de separação por membranas por possibilitar o tratamento de grandes volumes de água, no entanto, o aumento da pressão de operação que promove o aumento do fluxo permeado, como é possível verificar nas Figuras 16 e 17, também pode acarretar na redução da taxa de rejeição das partículas. Singh; Purkait (2019) afirmam que as características de alta eficiência de fluxo e separação é a demanda de qualquer processo de separação por membrana.

Visando a utilização destas membranas no reator eletroquímico tubular, assegura-se que as características de porosidade e alto fluxo de água também são favoráveis para promover turbulência dentro reator. A turbulência aumenta o transporte de massa e evita que camadas do líquido fiquem estagnadas na superfície dos eletrodos, afetando diretamente as reações eletroquímicas, além de ajudar a remover as bolhas de gás formadas que podem reduzir a área eletroquimicamente ativa.

#### **4.1.2 Caracterização dos eletrodos**

A esponja de níquel foi avaliada quanto à sua porosidade, obtendo-se como resultado 95,98% ± 0,32. Materiais porosos também foram aplicados como eletrodos em tratamentos eletroquímicos de água por Vijayakumar; Saravanathamizhan; Balasubramanian (2016), Zhang et al. (2016) e Medeiros (2018), sendo, respectivamente, tela de titânio revestida com óxido de titânio e rutênio com porosidade de 60%, tela de titânio revestida apenas com óxido de rutênio apresentando 27% de porosidade e esponja de níquel igual à que foi utilizada no presente estudo, todos utilizados como ânodos.

A utilização de um eletrodo poroso tornou-se necessária para permitir o escoamento do fluido dentro do reator, além disso, favorece a turbulência que influencia diretamente na eficiência do processo por aumentar o transporte de massa.

O cátodo e o ânodo foram ainda analisados quanto à sua composição química, a fim de identificar o nível de pureza e também substâncias que são regulamentadas em legislação e possam ser liberadas na água, sobretudo a partir do ânodo que sofre corrosão durante o processo eletroquímico.

Na Tabela 4, verifica-se que a esponja de níquel utilizada como cátodo é composta principalmente por níquel (99,065%), contendo apenas traços de outros metais. Com relação ao ânodo, a platina que é usada como revestimento compõe 48,046%; alumínio e titânio também são componentes majoritários representando 25,290% e 24,962%, respectivamente; e outros metais estão presentes na forma de traços.

**Tabela 4** – Análise química da esponja de níquel e da placa titânio/platina realizada por fluorescência de Raio X.

Esponja de Níquel		Placa Titânio/Platina	
Analito	Resultado (%)	Analito	Resultado (%)
Ni	99,065	Pt	48,046
Al	0,298	Al	25,290
Si	0,229	Ti	24,962
Ca	0,101	S	0,701
Cl	0,075	Se	0,390
Fe	0,067	K	0,206
W	0,052	Ca	0,160
Ti	0,042	Fe	0,144
K	0,040	Zr	0,048
S	0,031	Cr	0,027
C	0,000	Mn	0,025

## 4.2 Fase II

### 4.2.1 Eletrogeração de cloro

O cloro é o desinfetante mais utilizado atualmente e o sucesso da desinfecção eletroquímica, em muitos estudos, vem sendo associado à formação dessa substância. Os experimentos apresentados nesta seção foram executados sem adição de microrganismos para evitar o consumo do cloro em reações de desinfecção.

A Tabela 5 apresenta os resultados de cloro total eletrogerado no reator RET-01 em cada tratamento eletroquímico do planejamento experimental, bem como as densidades de corrente observadas, em termos de valores médios com desvio padrão. A densidade de corrente é

apresentada a nível de conhecimento, por ser um parâmetro de grande importância na comparação entre tratamentos eletroquímicos, não sendo usada como variável resposta.

**Tabela 5** – Eletrogeração de cloro total para cada tratamento do planejamento experimental utilizando água sintética.

Exp.	NaCl (mg L <sup>-1</sup> )	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	DDP (V)	Q (L min <sup>-1</sup> )	j (mA cm <sup>-2</sup> )	Cl <sub>2</sub> total (mg L <sup>-1</sup> )
01	0	0	4	1,6	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00
02	0	0	4	3,4	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00
03	0	0	12	1,6	0,13 ± 0,00	0,00 ± 0,00
04	0	0	12	3,4	0,13 ± 0,00	0,00 ± 0,00
05	0	1000	4	1,6	2,22 ± 0,29	0,00 ± 0,00
06	0	1000	4	3,4	2,15 ± 0,19	0,00 ± 0,00
07	0	1000	12	1,6	15,26 ± 0,48	0,00 ± 0,00
08	0	1000	12	3,4	14,25 ± 0,76	0,00 ± 0,00
09	1000	0	4	1,6	3,00 ± 0,37	0,57 ± 0,16
10	1000	0	4	3,4	2,93 ± 0,28	0,12 ± 0,01
11	1000	0	12	1,6	20,97 ± 0,18	1,73 ± 0,07
12	1000	0	12	3,4	19,67 ± 0,00	0,67 ± 0,06
13	1000	1000	4	1,6	4,17 ± 0,37	0,41 ± 0,06
14	1000	1000	4	3,4	4,10 ± 0,09	0,16 ± 0,20
15	1000	1000	12	1,6	30,48 ± 0,92	1,80 ± 0,08
16	1000	1000	12	3,4	28,78 ± 0,55	0,76 ± 0,08

DDP – Diferença de potencial

Q – Vazão na saída do reator

j – Densidade de corrente

A eletrogeração de cloro foi verificada a partir do experimento 9, o que já era esperado devido a presença do eletrólito NaCl, uma vez que processos eletroquímicos utilizando ânodos ativos levam à oxidação de cloreto presente na água.

Apesar da área superficial do ânodo utilizado (Ti/Pt) seja de apenas 21,6 cm<sup>2</sup>, as condições operacionais empregadas permitiram formação de até 1,80 mgCl<sub>2</sub> L<sup>-1</sup> (experimento 15) a uma vazão de 1,6 L min<sup>-1</sup>. Assim como neste trabalho, ânodos revestidos com platina mostraram-se promissores na produção de cloro em estudos realizados por Kerwick et al. (2005) e Cossali et al. (2016) que utilizaram eletrodo de Ni/Pt com área total de 522 cm<sup>2</sup> e malha de Ti/Pt com área total de 48,6 cm<sup>2</sup>, respectivamente; porém, ambos os estudos foram realizados em sistema batelada, ao contrário do presente trabalho que apresenta a eletrogeração de cloro em sistema contínuo.

Mesmo não sendo encontrado na literatura estudos executados em condições de operação semelhantes, pode-se afirmar que o reator desenvolvido apresenta boa eficiência na

produção de cloro, considerando que as concentrações detectadas foram produzidas em uma única passagem do fluido pelo reator eletroquímico, observando-se ainda que um tempo de residência maior favorece o processo, haja vista que a eletrogeração de cloro foi maior nos experimentos onde a vazão foi  $1,6 \text{ L min}^{-1}$ , cujo tempo de residência teórico é  $8,87 \text{ s}$ , enquanto o tempo de residência teórico para vazão de  $3,4 \text{ L min}^{-1}$  é  $4,18 \text{ s}$ .

O cloro total produzido no experimento 13 ( $0,80 \text{ mgCl}_2 \text{ L}^{-1}$ ), quando foi aplicado densidade de corrente de  $4,17 \text{ mA cm}^{-2}$  à solução contendo  $1 \text{ g L}^{-1}$  de NaCl, é bem próximo ao obtido por Ghasemian et al. (2017) que utilizaram eletrodos de Ti/MMO em reator batelada e relataram a produção de  $1,02 \text{ mg L}^{-1}$  de cloro após 15 minutos de operação utilizando solução com  $2,9 \text{ g L}^{-1}$  de NaCl e densidade de corrente de  $2 \text{ mA cm}^{-2}$ .

Comparando-se com os experimentos realizados por Chen et al. (2016), a eletrogeração de cloro alcançada no presente trabalho mostrou-se mais promissora, uma vez que os autores citados verificaram produção de apenas  $0,45 \text{ mgCl}_2 \text{ L}^{-1}$  após 90 minutos de batelada com densidade de corrente  $258 \text{ A m}^{-2}$ , utilizando ânodo de grafite revestido com  $\text{PbO}_2$  e solução sintética contendo  $30 \text{ g L}^{-1}$  de NaCl.

Embora Huang et al. (2016) tenham relatado valores de cloro total maiores com o uso de ânodo de  $\text{TiO}_2$  ativo, dopado com bismuto, em uma solução sintética contendo  $15 \text{ mM}$  de NaCl ( $0,9 \text{ g L}^{-1}$ ), os resultados apresentados na Tabela 6 representam um grande avanço para a desinfecção eletroquímica devido ao tratamento ser realizado de forma contínua, isso porque os autores citados anteriormente utilizaram reator batelada, sendo eletrogerado  $2 \text{ mgCl}_2 \text{ L}^{-1}$  e  $7 \text{ mgCl}_2 \text{ L}^{-1}$  após 5 e 30 minutos, respectivamente.

A comparação entre dados disponíveis na literatura a respeito da produção de cloro em reatores batelada e os resultados obtidos no presente trabalho evidencia que a eficiência dos processos eletroquímicos é amplamente dependente da configuração do reator, como afirmado por Martínez-Huitle et al. (2015).

Ainda na Tabela 5, é possível observar que o aumento da diferença de potencial (DDP) provocou aumento na eletrogeração de cloro quando as demais variáveis de entrada foram mantidas constantes (experimentos 11, 12, 15 e 16 quando comparados com 9, 10, 13 e 14, respectivamente), isso ocorre devido à quantidade maior de elétrons que são transferidos, como afirma Cossali et al. (2016). No entanto, o aumento da vazão resulta na diminuição de concentração do cloro total (experimentos 10, 12, 14 e 16 quando comparados com 9, 11, 13 e 15, respectivamente), pois provoca a redução do tempo de residência das substâncias no reator,

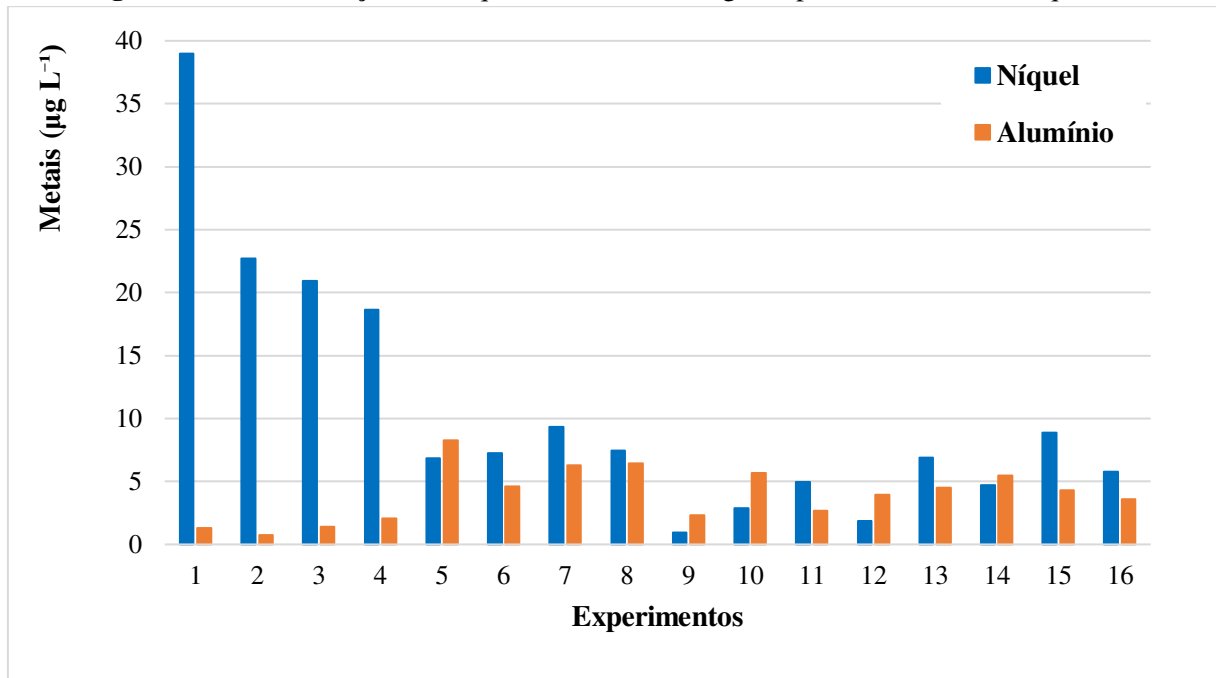
afetando a transferência de elétrons dos íons cloreto para a superfície do ânodo e consequentemente sua conversão em cloro.

O pH inicial da água em todos os experimentos foi inferior a 7,0 com pequenas variações registradas após os tratamentos eletroquímicos. Embora o pH não tenham sido utilizado como uma variável de entrada neste estudo, sabe-se que seu caráter levemente ácido favorece a eletrogeração de cloro ativo, como é mencionado por Körbahti; Tanyolac (2009) e Serrano (2018), podendo ter contribuído para os resultados satisfatórios que foram obtidos. As medidas deste parâmetro, bem como turbidez e condutividade, podem ser verificadas no Apêndice A.

Sabendo-se que durante os processos eletroquímicos pode ocorrer liberação de metais a partir dos eletrodos, foram investigadas as concentrações de níquel e alumínio após os experimentos, uma vez que estes metais compõem o material dos eletrodos e são regulamentados por legislação específica por apresentarem risco à saúde.

A Figura 18 apresenta as concentrações médias de níquel e alumínio encontradas para os diferentes experimentos do planejamento fatorial, os valores individuais e os detalhes das análises são apresentados no Apêndice B.

**Figura 18** – Concentrações de níquel e alumínio nas águas após tratamento eletroquímico



Verifica-se que o níquel, que compõem 99% do cátodo, é liberado em maior quantidade apenas nos experimentos de 1 a 4, os quais foram realizados com água deionizada sem adição

de eletrólitos. Com a adição de eletrólitos a partir do experimento 5, observa-se a redução da liberação deste metal que deve estar relacionada com o processamento das reações eletroquímicas, já que a água contém íons para condução da corrente elétrica, com consequente tendência de incrustação no cátodo.

Com relação ao metal alumínio, que compõem cerca de 25% do ânodo, é observado um efeito inverso, com maior liberação a partir do experimento 5 onde reações eletroquímicas ocorrem efetivamente e o ânodo sobre os efeitos de corrosão.

Com base na Figura 18 e sabendo-se que o Valor Máximo Permissível (VMP) de níquel e alumínio na água potável, de acordo com a Portaria de Potabilidade (BRASIL, 2017), é 70  $\mu\text{g L}^{-1}$  e 200  $\mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente, é possível afirmar que os eletrodos utilizados não liberam metais em quantidades que comprometem a qualidade da água tratada nas condições operacionais utilizadas neste estudo.

A Tabela 6 apresenta os resultados da Análise de Variância (ANOVA) que foi realizada considerando nível de confiança de 95%.

**Tabela 6** – Análise de Variância (ANOVA) para eletrogeração de cloro.

Fonte	GL	Soma Quadrática	Quadrado Médio	Valor F	Valor-P
Modelo	15	10,7446	0,71630	127,50	0,000
Linear	4	7,5148	1,87870	334,42	0,000
Q	1	0,9761	0,97608	173,75	0,000
DDP	1	1,7138	1,71379	305,06	0,000
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1	0,0002	0,00016	0,03	0,869
NaCl	1	4,8248	4,82477	858,83	0,000
Interações de 2 fatores	6	2,9582	0,49303	87,76	0,000
Q x DDP	1	0,2475	0,24748	44,05	0,000
Q x Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1	0,0064	0,00636	1,13	0,303
Q x NaCl	1	0,9780	0,97795	174,08	0,000
DDP x Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1	0,0100	0,00999	1,78	0,201
DDP x NaCl	1	1,7163	1,71628	305,50	0,000
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> x NaCl	1	0,0001	0,00013	0,02	0,879
Interações de 3 fatores	4	0,2673	0,06683	11,90	0,000
Q x DDP x Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1	0,0044	0,00437	0,78	0,391
Q x DDP x NaCl	1	0,2465	0,24654	43,88	0,000
Q x Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> x NaCl	1	0,0062	0,00621	1,81	0,197
DDP x Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> x NaCl	1	0,0102	0,01018	2,03	0,171
Interação de 4 fatores	1	0,0043	0,00425	0,76	0,397
Q x DDP x Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> x NaCl	1	0,0043	0,00425	0,76	0,397
Erro	16	0,0899	0,00562		
Total	31	10,8344			

GL – Grau de Liberdade

Q – Vazão

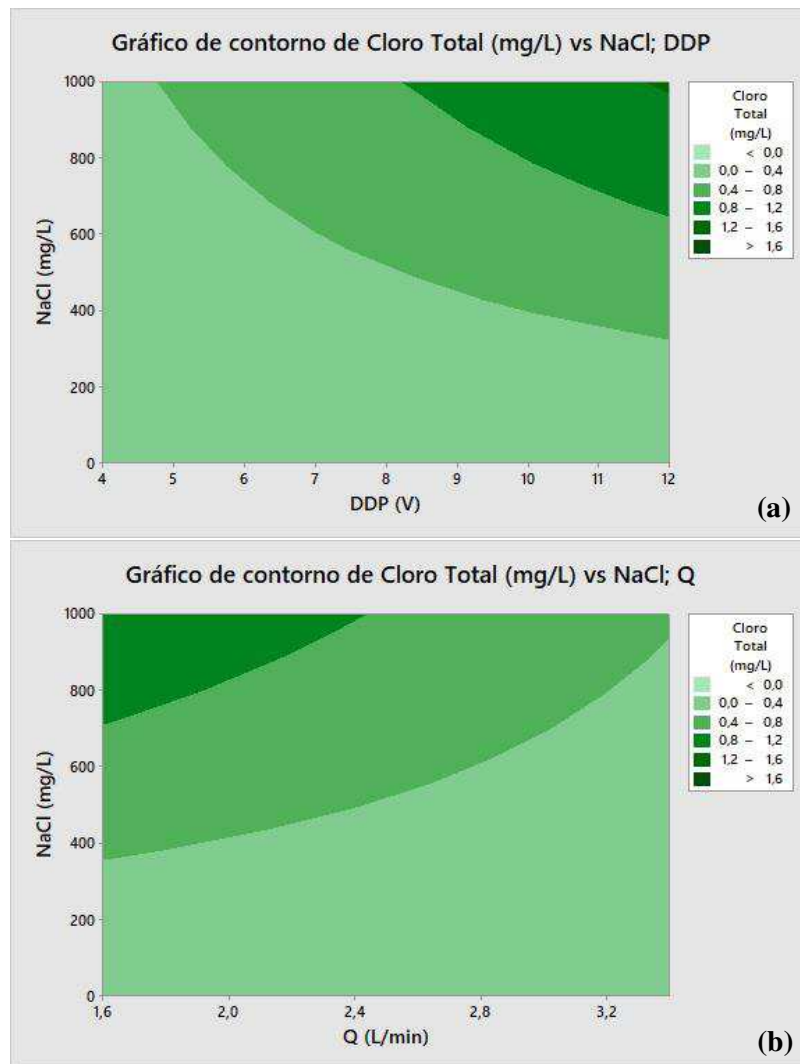
DDP – Diferença de potencial

Na Tabela 6 pode-se verificar os termos (fatores ou interações) que influenciam de forma significativa na eletrogeração de cloro, sendo aqueles com valor  $P \leq 0,05$ . Além disso, os termos com maiores valores F provocam maiores efeitos sobre a resposta (cloro total).

Embora a adição de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  leve a um pequeno aumento na eletrogeração de cloro total, este fator e todas as suas interações não causam efeito significativo. Como pode ser observado na Tabela 6, a concentração de  $\text{NaCl}$  é o fator que mais influencia na formação de cloro, em consequência da reação do cloreto na superfície do eletrodo  $\text{Ti/Pt}$  ( $\text{Cl}^- + \text{e}^- \rightarrow \text{Cl}_2$ ), apresentando o maior valor F (858,83); sendo também significativos a vazão (Q), o potencial (DDP), a interação entre eles (Q x DDP) e com  $\text{NaCl}$  (Q x  $\text{NaCl}$ , DDP x  $\text{NaCl}$  e Q x DDP x  $\text{NaCl}$ ).

Na Figura 19 são apresentados os gráficos de contorno que mostram como os fatores significativos interferem na produção de cloro.

**Figura 19** – Gráficos de contorno para cloro total





Os gráficos de contorno gerados corroboram com a discussão já realizada, pois demonstram aumento de cloro total para maiores concentrações de NaCl e maiores DDP (Figura 19a), e redução deste oxidante quando o sistema é operado em vazões maiores (Figura 19b) devido a redução do tempo de permanência dos íons cloreto em contato com a superfície do ânodo, resultando em uma taxa de conversão menor.

A Equação 31 representa o modelo de regressão linear previsto para eletrogeração de cloro total com coeficientes codificados e apenas os termos significativos inclusos, vazão (Q), diferença de potencial (DDP), concentração do eletrólito cloreto de sódio (NaCl) e as interações entre eles.

$$\hat{Y} = 0,3885 - (0,1746 \times Q) + (0,2314 \times DDP) + (0,3883 \times NaCl) - (0,0879 \times Q \times DDP) - (0,1748 \times Q \times NaCl) + (0,2316 \times DDP \times NaCl) - (0,0878 \times Q \times DDP \times NaCl) \quad (31)$$

Tendo em vista que o modelo de regressão da Equação 31 inclui coeficientes codificados, a constante (0,3885) representa a resposta média obtida e os coeficientes de cada termo indicam a alteração média na resposta para uma mudança de nível do respectivo termo, enquanto os demais são mantidos constantes, com a direção da relação entre termos e resposta sendo indicado pelo sinal de cada coeficiente.

O coeficiente de determinação máximo ( $R^2$ ) obtido para este modelo foi 99,17%, sendo o percentual de variações nas medidas de cloro total que são explicadas pelo modelo descrito. A partir de  $R^2$  obteve-se o coeficiente de correlação (R) que foi 0,996, indicando forte correlação entre as variáveis do modelo.

#### 4.2.2 *Eletrogeração de Oxidantes totais*

A degradação de N,N-dimetil-p-nitrosoanilina (RNO) foi utilizada para avaliar a formação de oxidantes totais, que incluem espécies de cloro ativo e oxigênio. Quando a água é isenta de cloreto, a adição de RNO permite avaliar a formação de radicais hidroxilas ( $\bullet OH$ ), substância importante para o tratamento eletroquímico de águas devido seu alto poder oxidante.

A Tabela 7 apresenta o percentual médio de degradação de RNO no reator RET-01, a densidade de corrente verificada e seus respectivos desvios padrões para cada experimento do planejamento fatorial, executados sem adição de microrganismos para evitar que os oxidantes formados fossem consumidos em reações de desinfecção.

**Tabela 7** – Degradação de N,N-dimetil-p-nitrosoanilina (RNO) 1 mg L<sup>-1</sup> para cada tratamento do planejamento experimental.

Exp.	NaCl (mg L <sup>-1</sup> )	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	DDP (V)	Q (L min <sup>-1</sup> )	j (mA cm <sup>-2</sup> )	D <sub>RNO</sub> (%)
01	0	0	4	1,6	0,00 ± 0,00	1,04 ± 0,00
02	0	0	4	3,4	0,00 ± 0,00	0,52 ± 0,00
03	0	0	12	1,6	0,13 ± 0,00	0,52 ± 0,00
04	0	0	12	3,4	0,13 ± 0,00	1,04 ± 0,00
05	0	1000	4	1,6	2,56 ± 0,00	4,32 ± 0,29
06	0	1000	4	3,4	2,42 ± 0,00	1,73 ± 0,30
07	0	1000	12	1,6	15,94 ± 0,86	8,30 ± 0,02
08	0	1000	12	3,4	15,13 ± 0,67	4,84 ± 0,29
09	1000	0	4	1,6	2,96 ± 0,57	8,13 ± 0,28
10	1000	0	4	3,4	2,89 ± 0,48	1,04 ± 0,00
11	1000	0	12	1,6	17,15 ± 0,48	73,32 ± 0,87
12	1000	0	12	3,4	16,27 ± 0,19	46,00 ± 0,66
13	1000	1000	4	1,6	4,57 ± 0,00	10,20 ± 0,27
14	1000	1000	4	3,4	4,44 ± 0,19	3,63 ± 0,01
15	1000	1000	12	1,6	28,24 ± 0,38	77,81 ± 0,67
16	1000	1000	12	3,4	27,51 ± 0,67	55,51 ± 0,73

DDP – Diferença de potencial

Q – Vazão na saída do reator

j – Densidade de corrente

A degradação de até 1,04% de RNO sem adição de eletrólitos (experimentos 1 a 4) deve ter ocorrido por ação de uma quantidade mínima de oxidantes formados a partir da eletrólise da água, uma vez que o RNO não reage na superfície do ânodo de platina, conforme afirmado por Martínez-Huitle et al. (2015).

Avaliando os resultados dos experimentos 5 a 8 que foram executados usando o eletrólito Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, verifica-se que a degradação de RNO atingiu 8,30%, podendo-se afirmar que os oxidantes responsáveis neste caso foram exclusivamente radicais hidroxilas, uma vez que a água não continha cloreto. Embora o ânodo utilizado não seja reconhecido por promover eletrogeração de radicais hidroxilas no meio aquoso, já que estas espécies reagem com a platina para formar óxido de platina, pode ocorrer a dessorção dos mesmos quando a superfície do ânodo está completamente oxidada, como mencionado por Palmas et al. (2018).

Apesar dos resultados utilizando Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> não mostrarem alta degradação de RNO, tendo em vista que a concentração dessa substância na água de alimentação era relativamente baixa (1 mg L<sup>-1</sup>), é possível verificar o potencial do reator eletroquímico desenvolvido para a formação de oxidantes, já que obteve-se degradação de 8,30% em uma única passagem da água pelo reator, a uma vazão de 1,6 L min<sup>-1</sup> e densidade de corrente 15,4 mA cm<sup>-2</sup>, enquanto Brito

et al. (2018a) usando ânodo Nb/BDD e solução  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,05 M ( $7,1 \text{ g L}^{-1}$ ) verificou degradação total de uma solução de RNO  $30 \text{ mg L}^{-1}$  somente após 58 minutos de tratamento eletroquímico, com densidade de corrente  $30 \text{ mA cm}^{-2}$ .

A degradação de RNO aumentou consideravelmente quando o NaCl foi utilizado como eletrólito, alcançando degradação de 73,32% (exp. 11) e 77,81% (exp. 15), o que indica que o cloro eletrogerado oxida este composto no meio aquoso. Este fato também foi verificado por Muff; Bennedsen; Søgaaard (2011), que por este motivo, sugeriu a utilização de RNO para avaliar o poder oxidante total de reatores eletroquímicos e não apenas de radicais hidroxilas.

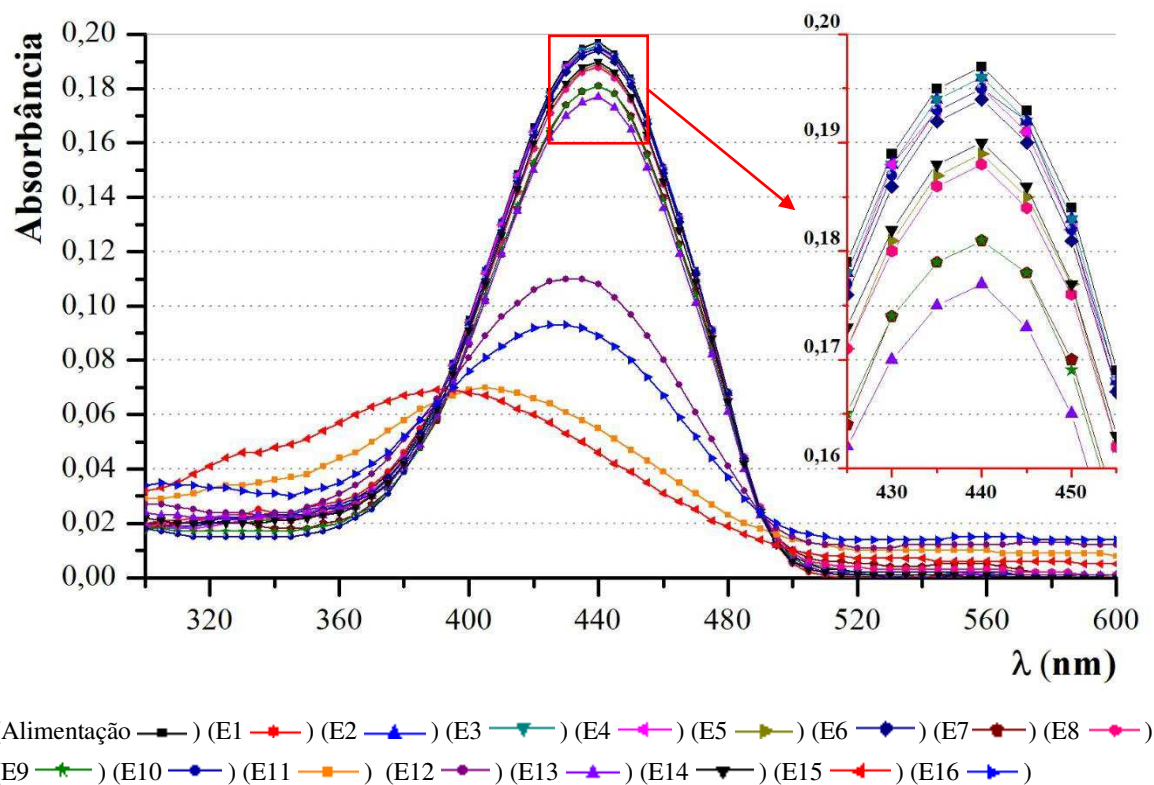
Confrontando os dados da eletrogeração de cloro total, mostrados na Tabela 5, com a degradação de RNO na Tabela 7 é possível verificar que, de fato, o aumento do  $\%D_{\text{RNO}}$  envolve o aumento de outros oxidantes no meio, e não apenas o cloro. No experimento 10 a concentração de cloro total foi  $0,12 \text{ mg L}^{-1}$  e o  $\%D_{\text{RNO}}$  foi de 1,04%; comparando os experimentos 9 e 12, verifica-se um aumento de  $0,10 \text{ mg L}^{-1}$  do cloro total, no entanto, o aumento do  $\%D_{\text{RNO}}$  foi 37,87%, o que deve ter sido favorecido pela elevada DDP no experimento 12 e conseqüentemente geração de outros oxidantes.

Embora não se tenha obtido degradação completa da solução de RNO  $1 \text{ mg L}^{-1}$ , os resultados são promissores, tendo em vista que os tratamentos eletroquímicos ocorreram sem recirculação e foi identificada formação de radicais hidroxilas no reator eletroquímico tubular.

Todas essas observações demonstram que apesar do ânodo Ti/Pt ser um eletrodo ativo, capaz de interagir diretamente com os radicais hidroxilas, esses radicais foram liberados para o meio aquoso. Esse comportamento em eletrodos ativos foi relatado anteriormente por Palmas et al. (2018), cujos autores afirmam que a dessorção de radicais hidroxilas da superfície do ânodo ocorre quando os mesmos estão completamente oxidados. Assim, a maior degradação de RNO nos experimentos com 12 V (Tabela 7) que indica produção de radicais hidroxilas deve estar associada a uma maior oxidação na superfície do eletrodo, além disso, sua dessorção deve ter sido favorecida pelas características hidráulicas do reator eletroquímico tubular que incluem turbulência, alta dispersão e grau de mistura.

A Figura 20 expõe os espectros da degradação de RNO. Como já mencionado anteriormente, a maior degradação é verificada quando o NaCl está presente e é aplicada maior DDP (exp. 11 e 15, com vazão de  $1,6 \text{ L min}^{-1}$ , e exp. 12 e 16, com vazão de  $3,4 \text{ L min}^{-1}$ ).

**Figura 20** – Espectros de absorvância da solução de N,N-dimetil-p-nitrosoanilina (RNO) 1 mg L<sup>-1</sup> após diversos tratamentos eletroquímicos.



Os espectros mostram um deslocamento dos picos de absorção à medida que a degradação é maior. Esse comportamento está relacionado com a formação de espécies derivadas do RNO que apresentam maiores absorvâncias em comprimentos de onda inferiores a 440 nm.

O mecanismo de degradação de compostos orgânicos é muito complexo e, segundo Muff; Bennedsen; Søgaard (2011) as reações entre a molécula de RNO e os radicais hidroxilas ainda não foram completamente esclarecidas, mas duas vias iniciais são consideradas, a ligação do •OH ao grupo nitroso e ao anel aromático do RNO.

A Tabela 8 apresenta os resultados da ANOVA para degradação de RNO, que representa de forma indireta a geração de oxidantes totais. O nível de confiança utilizado foi 95%. Com os resultados da ANOVA é possível verificar que todos os fatores influenciaram de forma significativa na eletrogeração de oxidantes, bem como a maioria das interações, exceto Q x Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Q x DDP x Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e DDP x Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> x NaCl, as quais apresentaram valor P > 0,05.

**Tabela 8** – Análise de Variância (ANOVA) para degradação de RNO.

Fonte	GL	Soma Quadrática	Quadrado Médio	Valor F	Valor-P
Modelo	15	22605,1	1507,01	8883,97	0,000
Linear	4	15685,3	3921,33	23116,72	0,000
Q	1	600,5	600,54	3540,24	0,000
DDP	1	6960,6	6960,63	41033,75	0,000
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1	149,0	149,01	878,46	0,000
NaCl	1	7975,2	7975,15	47014,44	0,000
Interações de 2 fatores	6	6733,3	1122,21	6615,58	0,000
Q x DDP	1	162,8	162,78	959,58	0,000
Q x Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1	0,1	0,08	0,45	0,513
Q x NaCl	1	404,0	404,02	2381,73	0,000
DDP x Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1	35,6	35,59	209,81	0,000
DDP x NaCl	1	6129,4	6129,39	36133,50	0,000
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> x NaCl	1	1,4	1,42	8,39	0,011
Interações de 3 fatores	4	181,2	45,30	267,04	0,000
Q x DDP x Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1	0,7	0,68	4,02	0,062
Q x DDP x NaCl	1	162,8	162,78	959,58	0,000
Q x Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> x NaCl	1	17,1	17,06	100,56	0,000
DDP x Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> x NaCl	1	0,7	0,68	4,02	0,062
Interação de 4 fatores	1	5,3	5,26	31,03	0,000
Q x DDP x Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> x NaCl	1	5,3	5,26	31,03	0,000
Erro	16	2,7	0,17		
Total	31	22607,8			

GL – Grau de Liberdade

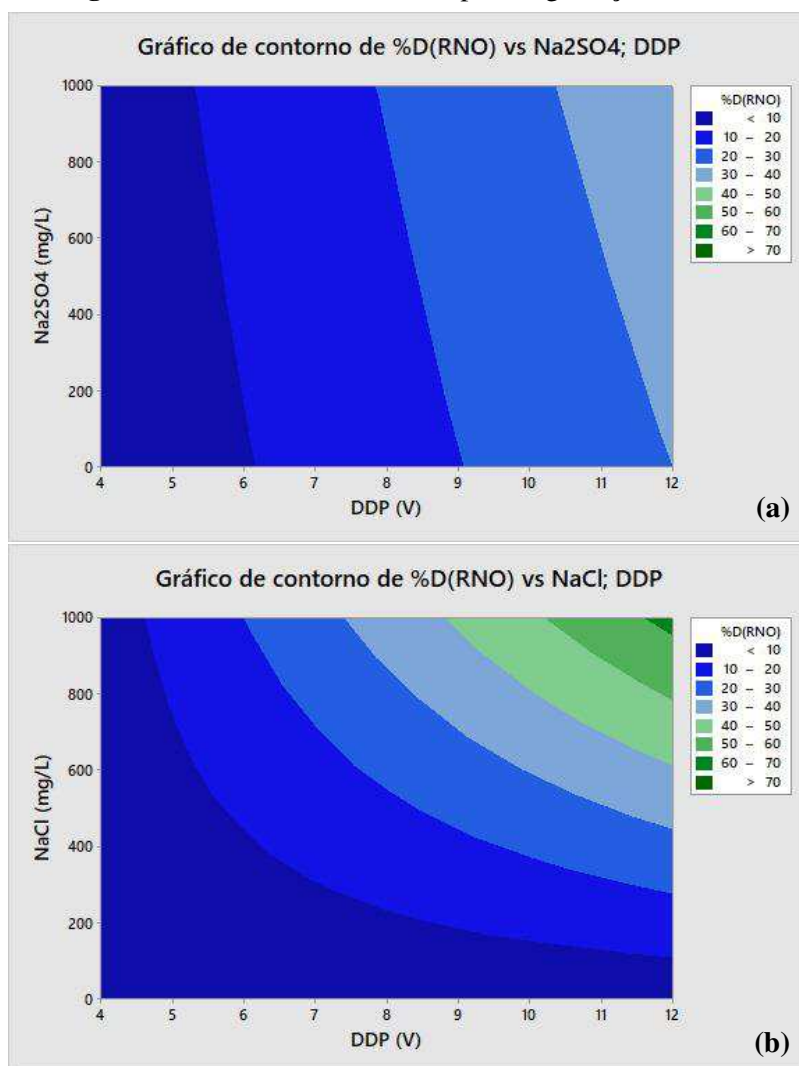
Q – Vazão

DDP – Diferença de potencial

Quanto maior o valor F de um termo, maior é o efeito causado por ele sobre a resposta. Como pode ser observado na Tabela 8, entre os fatores, o maior efeito é causado pelo eletrólito NaCl, seguido da DDP, vazão e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Ao contrário do que foi observado para a eletrogeração de cloro, o Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> apresentou efeito significativo, indicando que sua presença favorece a formação de outros oxidantes, como o radical hidroxila.

Com base no gráfico de contorno obtido, apresentado na Figura 21, verifica-se que mesmo em baixas concentrações de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, a geração de oxidantes é claramente favorecida com o aumento da DDP (Figura 21a) aumentando o percentual de degradação de RNO, o que não acontece com o eletrólito NaCl quando sua concentração é muito pequena (Figura 21b), no entanto, o aumento de concentração deste último eletrólito contribui muito mais na geração de oxidantes no reator.

**Figura 21** - Gráficos de contorno para degradação de RNO



A Equação 32 representa o modelo de regressão linear previsto para degradação de RNO com coeficientes codificados e todos os termos significativos inclusos.

$$\hat{Y} = 18,5127 - (4,3321 \times Q) + (14,7486 \times DDP) + (2,1579 \times Na_2SO_4) + (15,7868 \times NaCl) - (2,2554 \times Q \times DDP) - (3,5532 \times Q \times NaCl) + (1,0546 \times DDP \times Na_2SO_4) + (13,8399 \times DDP \times NaCl) + (0,2109 \times Na_2SO_4 \times NaCl) - (2,2554 \times Q \times DDP \times NaCl) + (0,7301 \times Q \times Na_2SO_4 \times NaCl) + (0,4056 \times Q \times DDP \times Na_2SO_4 \times NaCl) \quad (32)$$

Tendo em vista que o modelo de regressão da Equação 32 inclui coeficientes codificados, a constante (18,5127) representa a resposta média obtida e os coeficientes de cada termo indicam a alteração média na resposta para uma mudança de nível do respectivo termo,



enquanto os demais são mantidos constantes, com a direção da relação entre termos e resposta sendo indicado pelo sinal de cada coeficiente.

O coeficiente de determinação máximo ( $R^2$ ) obtido para este modelo foi 99,99%, o qual representa o percentual de variações na degradação de RNO que são explicadas pelo modelo descrito. A partir de  $R^2$  obteve-se o coeficiente de correlação ( $R$ ) que foi 0,999, indicando forte correlação entre as variáveis do modelo.

#### 4.2.3 Inativação de *Escherichia coli*

A bactéria *Escherichia coli* é o microrganismo mais utilizado na avaliação da desinfecção promovida por reatores eletroquímicos e também em processos de separação por membranas.

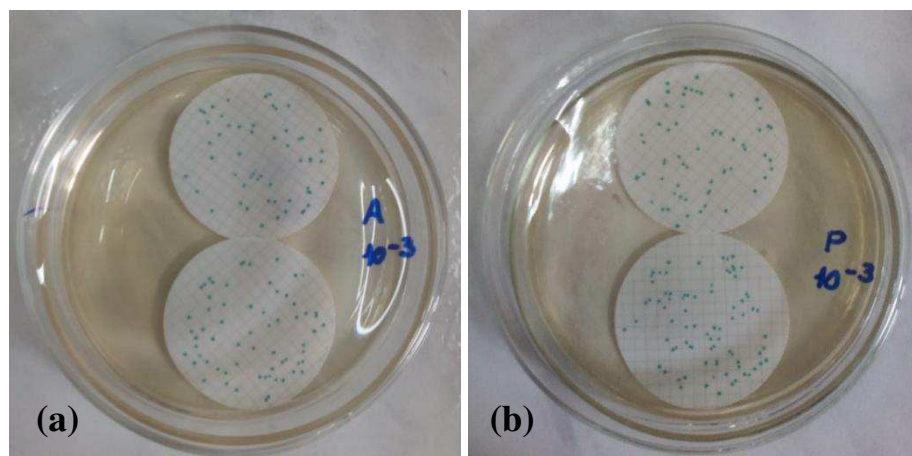
A Tabela 9 contém resultados de ensaios realizados usando água deionizada contaminada com *Escherichia coli*, com vazão de  $1,6 \text{ L min}^{-1}$ , sem aplicação de DDP e sem recirculação da água pelo reator, para verificar o desempenho das membranas MR01-10 e MR01-25 na remoção de bactérias.

**Tabela 9** – Retenção de *Escherichia coli* nas membranas cerâmicas MR01-10 e MR01-25

	Alimentação ( $N_0$ )	Permeado (N)	$R_{E. coli}$ (%)	$R_{E. coli}$ (log)
<b>Membrana MR01-10</b>	$4,15E+04 \pm 20500$	$2,80E+04 \pm 18000$	32,53	-0,17
<b>Membrana MR01-25</b>	$5,10E+04 \pm 14000$	$4,60E+04 \pm 15000$	9,80	-0,05

A Figura 22 mostra ainda a imagem de placas utilizadas durante as análises, nas quais é possível observar a semelhança entre a quantidade de Unidades Formadoras de Colônia (UFC) de *Escherichia coli* na água da alimentação e no permeado.

**Figura 22** – Remoção de *E. coli* através da membrana MR01-25: (a) alimentação; (b) permeado



Neste trabalho, a remoção de bactérias ocorre quase que exclusivamente pelo processo eletroquímico, tendo em vista que a remoção por meio das membranas cerâmicas utilizadas foi pequena, sendo de apenas  $0,17\text{-log}_{10}$  e  $0,05\text{-log}_{10}$  para a membrana MR01-10 e MR01-25, respectivamente, como foi apresentado na Tabela 9.

Mesmo não sendo expressiva a remoção de bactérias por meio das membranas, o número de bactérias inicial ( $N_0$ ) considerado para avaliação da desinfecção eletroquímica foi sempre determinado na água do permeado, coletada após passagem no reator eletroquímico tubular sem aplicação de DDP, ou seja,  $N_0$  não inclui o número de bactérias que ficam retidas na membrana. O número de bactérias final ( $N$ ), referente à cada tratamento, foi determinado nas amostras coletadas após 2 minutos e 30 segundos do início do tratamento eletroquímico (aplicação de DDP).

A Tabela 10 apresenta os resultados obtidos de remoção de *Escherichia coli* por meio dos tratamentos eletroquímicos, além da densidade de corrente. Estes resultados correspondem a eliminação das bactérias em uma única passagem pelo reator eletroquímico tubular RET-01, cujos tempos de residência teóricos são 8,87 e 4,18 s para as vazões de 1,6 e 3,4 L min<sup>-1</sup>, respectivamente.

Na Tabela 10, verifica-se a eliminação de uma pequena quantidade de bactérias mesmo sem adição de eletrólitos (experimentos 1 a 4), provavelmente por ação direta da corrente elétrica que afeta a estrutura celular desses microrganismos e/ou de uma quantidade mínima de espécies oxidantes formadas, como foi discutido na seção 4.2.2.

Com a utilização de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nos experimentos 5 a 8, obteve-se maiores percentuais de remoção de *Escherichia coli* comparando-se com os experimentos 1 a 4, no entanto, a redução ainda foi inferior a  $1\text{-log}_{10}$ . Destaca-se também que, ao se utilizar apenas o sulfato de sódio como eletrólito, não foi observado uma influência relevante da DDP, isto fica evidente ao comparar os experimentos 6 e 8, onde o número de bactérias após o tratamento se mantém praticamente o mesmo.

Assim como o presente trabalho, outros estudos mostraram que o Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> não induziu eliminação significativa de bactérias em um curto intervalo de tempo, mesmo utilizando concentrações maiores que 1 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> L<sup>-1</sup>, como Kerwick et al. (2005) que obtiveram remoção de  $1\text{-log}_{10}$  após cerca de 20 minutos de recirculação da água, utilizando 0,03 M (4,26 g L<sup>-1</sup>) de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> em reator Zappi<sup>TM</sup> (Patente US 6.315.886); e Li; Zhu; Ni (2011) que utilizaram ânodo com revestimento BDD em reator batelada, com 0,2 M (28,41 g L<sup>-1</sup>) de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, e a remoção de  $1\text{-log}_{10}$  foi conseguida somente após 10 minutos.



**Tabela 10** – Redução de *Escherichia coli* com concentração inicial  $10^4$  para cada tratamento do planejamento experimental utilizando água sintética.

Exp.	NaCl (mg L <sup>-1</sup> )	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	DDP (V)	Q (L min <sup>-1</sup> )	j (mA cm <sup>-2</sup> )	N (UFC mL <sup>-1</sup> )	R <sub>E. coli</sub> (%)	R <sub>E. coli</sub> (log <sub>10</sub> )
<b>N<sub>0</sub> = 5,85 x 10<sup>4</sup> UFC mL<sup>-1</sup></b>								
01	0	0	4	1,6	0,09 ± 0,08	5,63 x 10 <sup>4</sup> ± 3,89	3,8	-0,02
02	0	0	4	3,4	0,09 ± 0,08	5,83 x 10 <sup>4</sup> ± 2,47	0,4	0,00
03	0	0	12	1,6	0,22 ± 0,08	5,28 x 10 <sup>4</sup> ± 1,77	9,8	-0,04
04	0	0	12	3,4	0,22 ± 0,08	5,45 x 10 <sup>4</sup> ± 4,95	6,8	-0,03
<b>N<sub>0</sub> = 3,63 x 10<sup>4</sup> UFC mL<sup>-1</sup></b>								
05	0	1000	4	1,6	2,11 ± 0,47	3,20 x 10 <sup>4</sup> ± 0,00	11,7	-0,05
06	0	1000	4	3,4	2,06 ± 0,47	2,90 x 10 <sup>4</sup> ± 1,06	16,6	-0,08
07	0	1000	12	1,6	15,29 ± 3,10	2,65 x 10 <sup>4</sup> ± 0,71	26,9	-0,14
08	0	1000	12	3,4	14,39 ± 2,38	2,85 x 10 <sup>4</sup> ± 0,35	24,8	-0,12
<b>N<sub>0</sub> = 4,60 x 10<sup>4</sup> UFC mL<sup>-1</sup></b>								
09	1000	0	4	1,6	2,56 ± 0,62	6,99 x 10 <sup>3</sup> ± 13,26	84,8	-1,34
10	1000	0	4	3,4	2,51 ± 0,56	8,53 x 10 <sup>3</sup> ± 9,90	81,5	-0,98
11	1000	0	12	1,6	21,92 ± 3,05	0 ± 0,00	100,0	-4,66
12	1000	0	12	3,4	20,58 ± 2,65	0 ± 0,00	100,0	-4,66
<b>N<sub>0</sub> = 7,15 x 10<sup>4</sup> UFC mL<sup>-1</sup></b>								
13	1000	1000	4	1,6	3,36 ± 0,48	3,52 x 10 <sup>3</sup> ± 3,96	95,1	-1,40
14	1000	1000	4	3,4	3,32 ± 0,47	5,58 x 10 <sup>3</sup> ± 15,84	92,2	-1,16
15	1000	1000	12	1,6	22,37 ± 1,73	0 ± 0,00	100,0	-4,85
16	1000	1000	12	3,4	21,97 ± 2,32	0 ± 0,00	100,0	-4,85

DDP – Diferença de potencial

Q – Vazão na saída do reator

j – Densidade de corrente

N<sub>0</sub> e N – Número de *E. coli* antes e após o tratamento eletroquímico, respectivamente

Embora a densidade de corrente seja um parâmetro relevante nos processos eletroquímicos, neste trabalho não foi possível avaliar sua contribuição para desinfecção de forma exclusiva, tendo em vista sua dependência com a DDP e os íons presentes no meio aquoso que já eram fatores de estudo nos experimentos. Apesar de ser observada desinfecção total (remoção de 4-log<sub>10</sub> de *Escherichia coli*) em densidades de corrente acima de 20 mA cm<sup>-2</sup>, este não é o parâmetro de maior importância, considerando que nos experimentos 7 e 8, com 15,29 e 14,39 mA cm<sup>-2</sup>, respectivamente, a redução no número de bactérias foi inferior aos experimentos 9 e 10 que apresentaram aproximadamente 2,5 mA cm<sup>-2</sup>.

Ainda com base nos resultados da Tabela 10 é possível afirmar que a presença de NaCl é fundamental para a eliminação das bactérias e que as espécies oxidantes de cloro devem ser as principais responsáveis pela eficiência da desinfecção. Além disso, os resultados obtidos nos

pares de experimentos 9/11 e 10/12 revelam a importância da diferença de potencial (DDP) na desinfecção eletroquímica, sendo necessária maior DDP para alcançar maiores taxas de inativação de bactérias. Nestes experimentos foi alcançada redução de  $1,34\text{-log}_{10}$  de *Escherichia coli* com DDP de 4 V e remoção total ( $4,66\text{-log}_{10}$ ) com DDP de 12 V.

Os resultados obtidos no presente trabalho são mais promissores que os obtidos por Chen et al. (2016) utilizando ânodo de grafite com revestimento de  $\text{PbO}_2$  e  $30\text{ g L}^{-1}$  de NaCl em reator batelada, embora a concentração de cloretos fosse muito elevada, os autores verificaram remoção de  $1\text{-log}_{10}$  de *Escherichia coli* após 1 minuto de tratamento eletroquímico, com densidade de corrente  $253\text{ A m}^{-2}$ , e a remoção de  $4\text{-log}_{10}$  só foi alcançada após 8 minutos. Além da alta concentração de cloretos, o tempo de tratamento eletroquímico também foi maior que no presente trabalho, considerando-se o tempo de residência teórico no RET-01 (4,18 - 8,87 s), o que comprova a elevada eficiência do reator desenvolvido.

A utilização de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  juntamente com NaCl não aumentou substancialmente a remoção de bactérias, porém, o percentual de remoção mais elevado nos experimentos 13 e 14 indica que a presença de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  também contribui para a desinfecção, provavelmente devido à formação de radicais hidroxilas. Como já foi discutido na seção 4.2.2, a degradação de RNO observada nos experimentos com eletrólitos NaCl e  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  indica a formação de radicais hidroxilas, o que pode explicar os melhores resultados obtidos na inativação de *Escherichia coli*.

As condições operacionais utilizadas neste trabalho e eletrólitos presentes no meio aquoso foram fundamentais para alcançar os resultados obtidos, porém, a configuração do reator eletroquímico tubular e direção do fluxo que proporciona grau de mistura e turbulência contribui com o sucesso da desinfecção eletroquímica, por favorecer o transporte de massa. Esta afirmação é corroborada por Brito et al. (2018b), que comprovaram experimentalmente que o transporte de massa é maior em reator com direção do fluxo perpendicular à posição dos eletrodos do que em reator com fluxo paralelo.

A Tabela 11 apresenta os resultados da ANOVA para a remoção da bactéria *Escherichia coli* em termos de logaritmo, com intervalo de confiança de 95%. Nesta tabela, é possível verificar a partir do Valor F que a variável que mais influenciou na desinfecção foi o eletrólito NaCl, seguido pela DDP e a interação entre estes fatores. Embora a vazão tenha se mostrado significativa para eletrogeração cloro, bem como de oxidantes totais, a mesma não influenciou significativamente na eliminação de bactérias.

**Tabela 11** – Análise de Variância (ANOVA) para remoção de *Escherichia coli*.

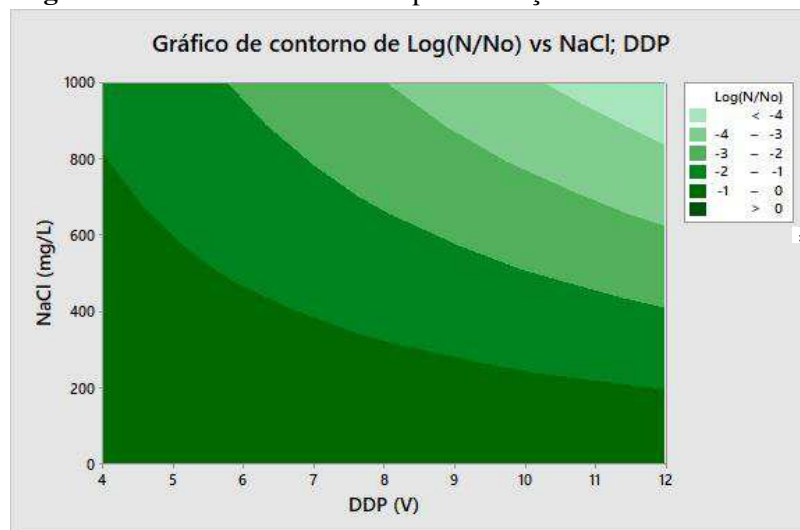
Fonte	GL	Soma Quadrática	Quadrado Médio	Valor F	Valor-P
Modelo	15	119,014	7,9343	60,37	0,000
Linear	4	94,453	23,6131	179,66	0,000
Q	1	0,048	0,0483	0,37	0,553
DDP	1	25,704	25,7041	195,56	0,000
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1	0,106	0,1063	0,81	0,382
NaCl	1	68,594	68,5939	521,88	0,000
Interações de 2 fatores	6	24,506	4,0843	31,07	0,000
Q x DDP	1	0,041	0,0407	0,31	0,586
Q x Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1	0,003	0,0031	0,02	0,880
Q x NaCl	1	0,043	0,0433	0,33	0,574
DDP x Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1	0,006	0,0056	0,04	0,840
DDP x NaCl	1	24,399	24,3995	185,64	0,000
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> x NaCl	1	0,014	0,0135	0,10	0,753
Interações de 3 fatores	4	0,055	0,0139	0,11	0,979
Q x DDP x Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1	0,003	0,0030	0,02	0,882
Q x DDP x NaCl	1	0,051	0,0511	0,39	0,542
Q x Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> x NaCl	1	0,001	0,0007	0,01	0,943
DDP x Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> x NaCl	1	0,001	0,0006	0,00	0,946
Interação de 4 fatores	1	0,001	0,0007	0,01	0,941
Q x DDP x Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> x NaCl	1	0,001	0,0007	0,01	0,941
Erro	16	2,103	0,1314		
Total	31	121,117			

GL – Grau de Liberdade

Q – Vazão

DDP – Diferença de potencial

A Figura 23 mostra o gráfico de contorno para remoção de *Escherichia coli*, onde se observa que o aumento de NaCl e DDP eleva a inativação das bactérias, mas em concentrações muito baixas de cloreto o aumento da DDP não apresenta efeito sobre a desinfecção.

**Figura 23** – Gráfico de contorno para remoção de *Escherichia coli*

Verifica-se ainda na Figura 23 que o comportamento deste gráfico de contorno é semelhante ao que é observado nos gráficos das Figuras 19a e 21b, as quais mostram a dependência da eletrogeração de cloro e de oxidantes totais, respectivamente, em função da concentração de NaCl e DDP; essa observação apoia a discussão já realizada anteriormente, que as espécies de cloro eletrogeradas no reator são as principais responsáveis pelo processo de desinfecção.

A Equação 33 representa o modelo de regressão linear previsto para remoção de *Escherichia coli* com coeficientes codificados, no qual todos os termos inseridos contribuem para a redução do número de bactérias em escala logarítmica.

$$\hat{Y} = -1,5250 - (0,8962 \times \text{DDP}) - (1,4641 \times \text{NaCl}) - (0,8732 \times \text{DDP} \times \text{NaCl}) \quad (33)$$

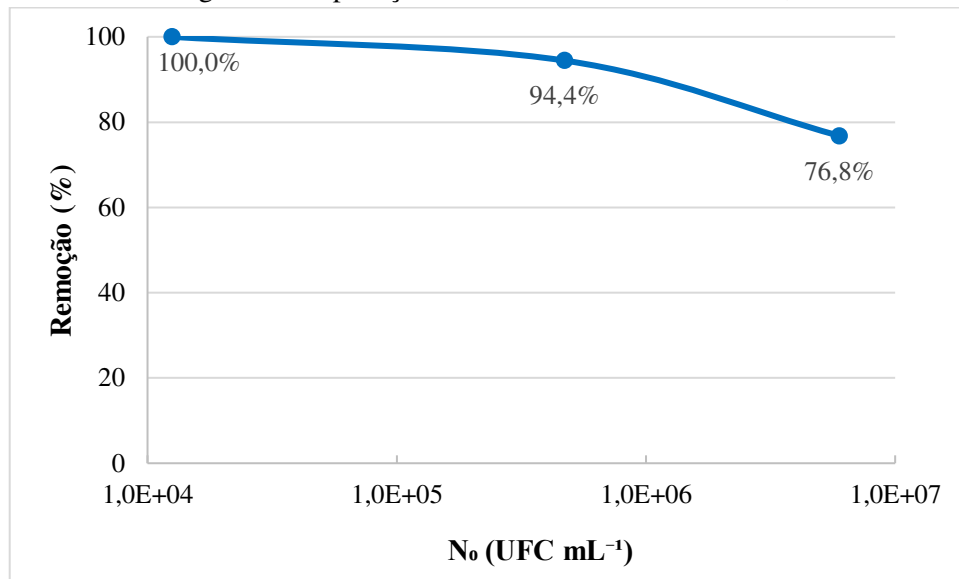
A constante na equação 33 indica que a resposta média foi a redução de 1,5250- $\log_{10}$  de *Escherichia coli* e os coeficientes de cada termo indicam a alteração média na resposta para uma mudança de nível do respectivo termo, enquanto os demais são mantidos constantes, todos contribuindo para a redução do número logarítmico de bactérias, visto que apresentam sinal negativo.

O coeficiente de determinação máximo ( $R^2$ ) obtido para este modelo foi 98,26%, este é o percentual de variações que são explicadas pelo modelo descrito na Equação 33. A partir de  $R^2$  obteve-se o coeficiente de correlação (R) que foi 0,991, indicando forte correlação entre as variáveis do modelo.

A elaboração de modelos de regressão para remoção de DQO e cor a partir de tratamentos eletroquímicos foram relatados por Körbahti; Tanyolac (2009) e Thirugnanasambandham; Sivakumar; Maran (2015), porém, este é o primeiro estudo que se tem conhecimento, a propor os modelos para reatores eletroquímicos aplicados à desinfecção.

Sabendo-se quais fatores influenciam na remoção de *Escherichia coli*, novos experimentos foram realizados com variação na concentração inicial desta bactéria. As condições experimentais escolhidas foram do experimento 12 (NaCl = 1000 mg L<sup>-1</sup>; Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 0 mg L<sup>-1</sup>; DDP = 12 V; Q = 3,4 L min<sup>-1</sup>), uma vez que o eletrólito Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e a vazão não apresentaram efeito significativo. Na Figura 24 estão representados os resultados de remoção de *Escherichia coli* em função da sua concentração inicial.

**Figura 24** – Variação da remoção de *Escherichia coli* em função da concentração inicial em solução de NaCl 1 g L<sup>-1</sup> com aplicação de DDP de 12 V e vazão de 3,4 L min<sup>-1</sup>.



Os resultados apontam que quanto maior a concentração de *Escherichia coli* menor será o percentual de remoção para águas com a mesma composição físico-química em condições operacionais iguais. A dificuldade de desinfecção em concentrações mais elevadas ocorre porque existe inicialmente uma demanda muito maior de oxidantes, bem como de corrente elétrica, por se tratar de uma escala logarítmica, assim a taxa de desinfecção aumenta à medida que o número logarítmico diminui, isso também é evidenciado no estudo realizado por Cossali et al. (2016) com recirculação de água onde a desinfecção é avaliada em função do tempo.

### 4.3 Fase III

Considerando que os resultados da Fase II revelam uma dependência da eficiência de desinfecção com a concentração de cloretos presente na água, obtendo-se inativação de até 4- $\log_{10}$  de *Escherichia coli* em águas contendo 1000 mgNaCl L<sup>-1</sup> ( $\approx$  606 mgCl<sup>-1</sup> L<sup>-1</sup>) por meio do RET-01, e que águas residuárias podem conter bactérias em concentrações acima de 4- $\log_{10}$ , bem como concentrações de cloreto inferiores à que foi utilizada nas águas sintéticas (Fase II), foi desenvolvido um segundo protótipo do reator eletroquímico tubular (RET-02), no qual foram realizadas modificações buscando-se aumentar a eficiência de desinfecção do reator.

Para aumentar a remoção de microrganismos muitos estudos têm alterado o modo de operação, promovendo a recirculação da água, ou realizado modificações no reator. Como discutido por Cossali et al. (2016), diversos parâmetros geométricos e operacionais podem ser

alterados para otimizar a desinfecção, esses autores mostraram que o aumento da tensão (DDP), da área do eletrodo e tempo de eletrólise, bem como a redução da distância entre os eletrodos e do volume do reator, levam à maiores taxas de remoção de bactérias. No presente trabalho, optou-se pelo aumento da área do ânodo e o aumento do tempo de residência, por meio do aumento do volume do reator e redução da vazão de água, desta forma foi possível manter a operação no modo contínuo favorecendo a aplicação do reator eletroquímico tubular no tratamento de grandes volumes de água. O aumento no tamanho do reator foi apenas na sua extensão longitudinal, mantendo-se o espaçamento entre os eletrodos que também é um parâmetro que afeta a eficiência de desinfecção.

Além de estudar e comparar a performance de ambos os protótipos na desinfecção das águas residuárias, consumo de energia e custo da produção de água tratada, também foi avaliada a remoção de turbidez e cor aparente, tendo em vista que os protótipos continham membranas com porosidades diferentes, consistindo de 53,24% na membrana MR01-25 utilizada no RET-01 e 42,79% na membrana MR01-10 utilizada no RET-02.

Os resultados apresentados nesta seção se referem ao tratamento de águas residuárias provenientes de uma lagoa contaminada com efluentes domésticos (Água Residuária 01 e 02) e de uma fossa séptica (Água Residuária 03). A Tabela 12 apresenta as principais características destas águas, na qual é possível verificar suas diferenças com relação à parâmetros físico-químicos e microbiológicos.

**Tabela 12** – Principais características das águas residuárias utilizadas na Fase III

Parâmetro	Água Residuária 01	Água Residuária 02	Água Residuária 03
Condutividade ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ )	1.341	1.030	3.230
pH	7,70	8,24	7,78
Turbidez (UNT)	38,2	67,5	41,9
Cor	84	134	159
Cloreto ( $\text{mg Cl}^{-1} \text{ L}^{-1}$ )	541,4	222,2	390,5
<i>Escherichia coli</i> (UFC)	$4,77 \times 10^8$	$3,00 \times 10^5$	$1,04 \times 10^4$
Colifagos somáticos (UFP)	---	---	$1,50 \times 10^3$

Embora a Água Residuária 03 apresente o maior valor de condutividade elétrica, que irá contribuir para o aumento da densidade de corrente, seu teor de cloreto não é o mais elevado, o que pode reduzir a eficiência da desinfecção eletroquímica, tendo em vista a relevância dos íons cloretos nesse processo que foi evidenciado na Fase II deste trabalho.

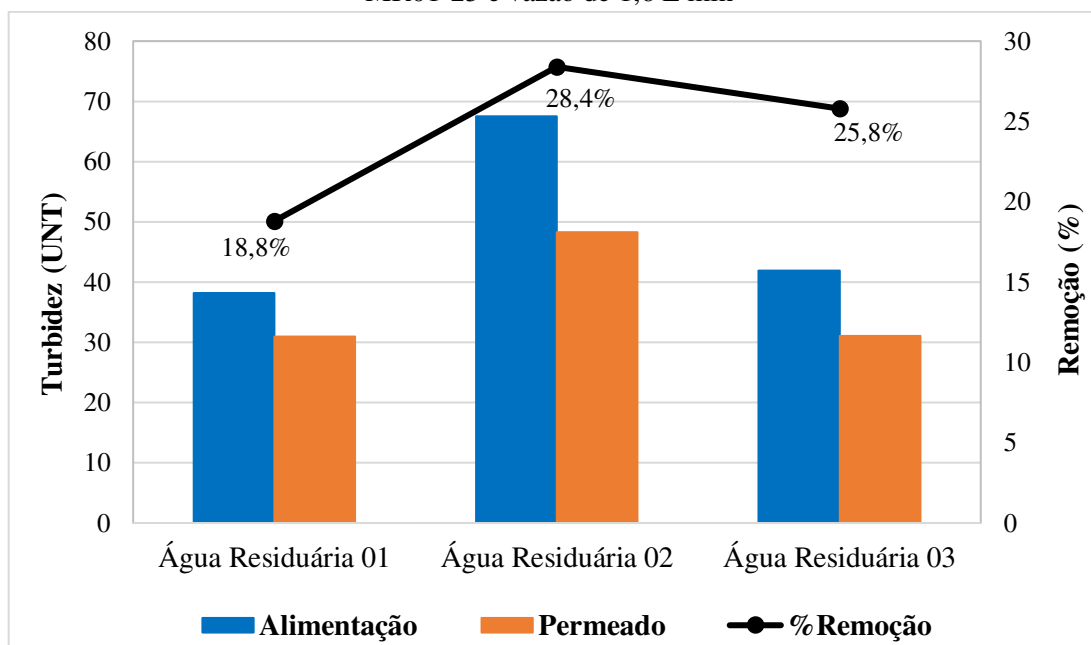
Ainda na Tabela 12 verifica-se a diferença na concentração de *Escherichia coli* entre as águas residuárias, sendo menor na água proveniente de fossa séptica (Água Residuária 03); essa constatação provavelmente está relacionada à presença de colifagos somáticos, que são vírus bacteriófagos que utilizam *Escherichia coli* como hospedeiro provocando sua lise celular no final do processo de replicação e, assim, reduzindo o número dessas bactérias no meio aquoso.

#### 4.3.1 Remoção de turbidez e cor

As amostras utilizadas para avaliação de remoção de turbidez e cor foram coletadas após passagem das águas residuárias nos reatores sem aplicação de qualquer diferença de potencial, por isso, a redução no valor destes parâmetros se deve exclusivamente à retenção das partículas na membrana cerâmica presente nos reatores.

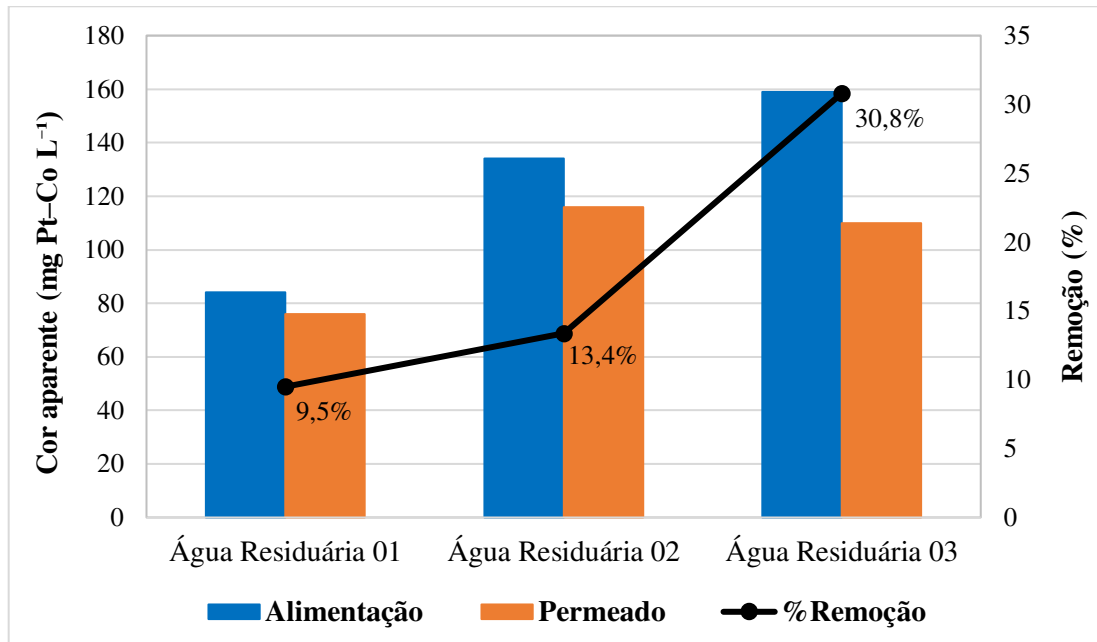
A Figura 25 apresenta a redução da turbidez das três águas residuárias estudadas após passagem no reator eletroquímico tubular RET-01, o qual contém a membrana cerâmica tipo MR01-25, com vazão de  $1,6 \text{ L min}^{-1}$ . Como pode ser constatado nesta figura o percentual de remoção variou de 18,8% a 28,4%, sendo observada maior redução da turbidez na Água Residuária 02.

**Figura 25** – Remoção de turbidez de águas residuárias no reator RET-01, com membrana cerâmica MR01-25 e vazão de  $1,6 \text{ L min}^{-1}$



Na Figura 26 pode-se observar a remoção de cor aparente também para o RET-01, que variou de 9,5% a 30,8%, porém, o melhor resultado foi verificado para a Água Residuária 03.

**Figura 26** – Remoção de cor aparente de águas residuárias no reator RET-01, com membrana cerâmica MR01-25 e vazão de 1,6 L min<sup>-1</sup>



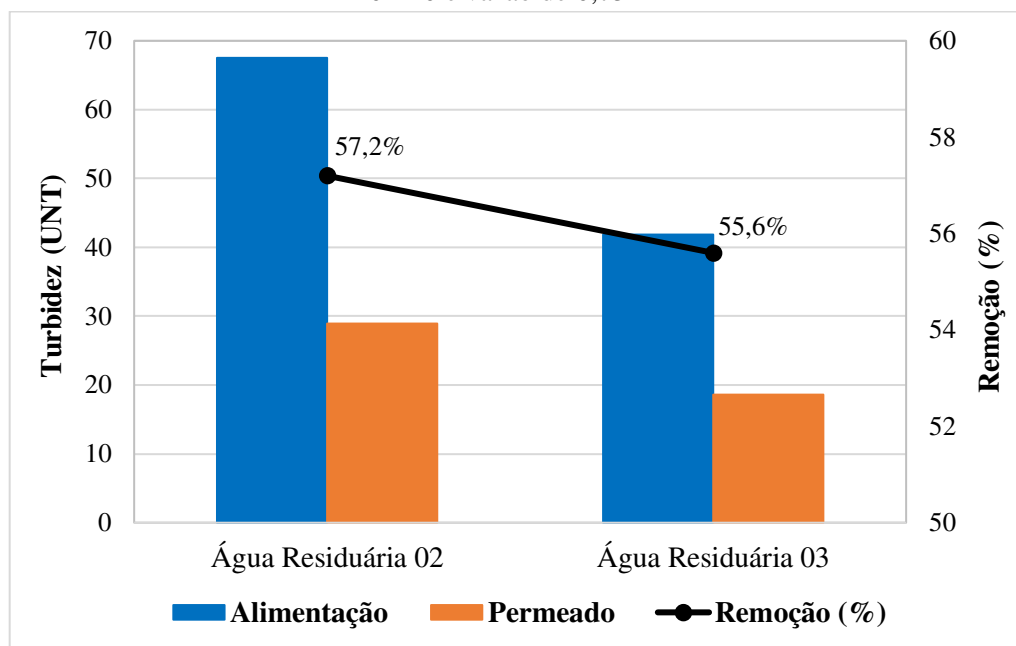
Considerando que o percentual de remoção de turbidez foi maior para Água Residuária 02, era esperado que o mesmo acontecesse com a remoção de cor aparente, tendo em vista que estes parâmetros têm relação entre si, todavia, a diferente natureza das partículas em suspensão presentes nas águas residuárias podem influenciar a cor aparente com menor ou maior intensidade, o que justifica os resultados observados.

As Figuras 27 e 28 mostram a redução da turbidez e da cor aparente das Águas Residuárias 02 e 03 após passagem no reator eletroquímico tubular RET-02, o qual contém a membrana cerâmica tipo MR01-10. Como apresentado na seção 4.1.1, a membrana tipo MR01-10 possui porosidade inferior a membrana MR01-25 e o fluxo de água permeada é consideravelmente mais baixo, por isso, a vazão de operação utilizada para o tratamento das águas residuárias foi 0,75 L min<sup>-1</sup>, visto que acima desse valor ocorria rapidamente a obstrução dos poros da membrana com queda brusca da vazão.

Na Figura 27 verifica-se que a remoção de turbidez na Água Residuária 02 aumentou para 57,2%, em contraste com 28,4% quando a mesma água foi submetida ao tratamento no RET-01; já a Água Residuária 03 teve aumento na remoção de turbidez de 25,8% para 55,6%.



**Figura 27** – Remoção de turbidez de águas residuárias no reator RET-02, com membrana cerâmica MR01-10 e vazão de 0,75 L min<sup>-1</sup>

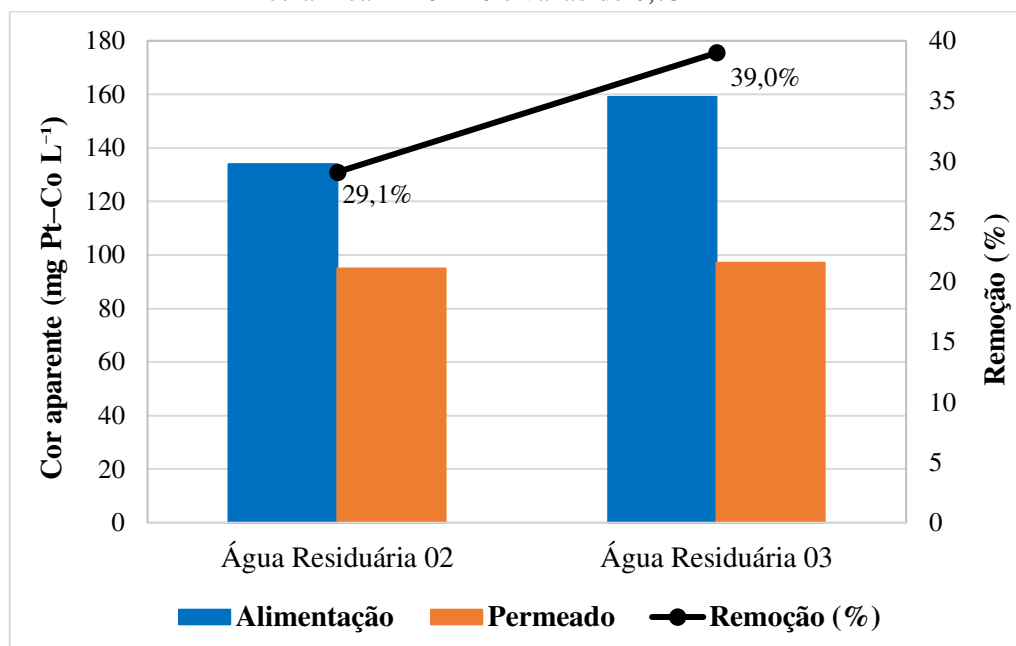


Os percentuais de remoção na turbidez mostrados na Figura 27 ainda são inferiores ao que foi obtido por Juang et al. (2013), que estudaram a eficiência de um reator semelhante ao reator desenvolvido neste trabalho, também contendo uma membrana cerâmica tubular e relataram remoção de turbidez de 92,5% de uma solução sintética de 5 mg L<sup>-1</sup> de caulim, porém o valor inicial deste parâmetro não foi mencionado, o que seria importante para fins de comparação.

Os resultados de turbidez também foram inferiores aos resultados obtidos por Mameda; Park; Choo (2017) que utilizaram efluente de tratamento secundário e verificaram redução de 77% de turbidez sem aplicação de corrente elétrica, porém, o valor inicial era 2,5 UNT, o que é muito inferior aos valores iniciais de turbidez das águas residuárias utilizadas no presente trabalho (38,2 a 67,5 UNT). Diante do exposto, considera-se o reator desenvolvido eficiente na remoção de turbidez, por atingir remoção de 28,4% (RET-01) e 57,2% (RET-02) no tratamento de águas com turbidez inicial mais elevada do que as águas utilizadas nos estudos citados, o que se deve às características das membranas utilizadas (MR01-25 e MR01-10 nos reatores RET-01 e RET-02, respectivamente).

Na Figura 28 são apresentados os resultados de cor aparente obtidos com o tratamento das águas residuárias por meio do reator RET-02 com vazão de 0,75 L min<sup>-1</sup>.

**Figura 28** – Remoção de cor aparente de águas residuárias no reator RET-02, com membrana cerâmica MR01-10 e vazão de 0,75 L min<sup>-1</sup>



Como já era esperado, a eficiência na remoção de cor aparente no RET-02 foi maior que no RET-01 devido à menor porosidade da membrana cerâmica neste protótipo, com remoção de 29,1% e 39,0% para as Águas Residuárias 02 e 03, respectivamente. Assim como foi observado para o RET-01 o melhor resultado de remoção de cor correspondeu à Água Residuária 03.

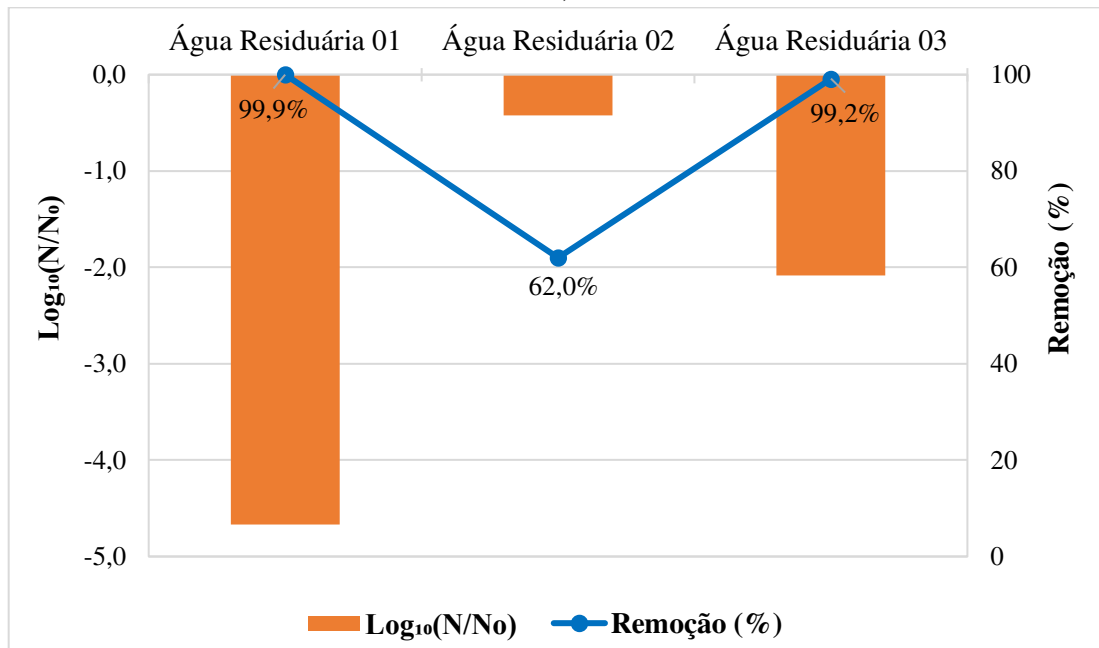
Todos os percentuais de remoção de cor são superiores ao que foi obtido por Mameda; Park; Choo (2017) em experimentos sem aplicação de corrente elétrica com água apresentando cor inicial de 126 mg Pt-Co L<sup>-1</sup>, cuja remoção foi de 4,8%. Isto reforça a aplicabilidade das membranas cerâmicas utilizadas no reator eletroquímico tubular, tendo em vista que a redução no valor dos parâmetros cor e turbidez se deve à retenção de partículas pela membrana.

Embora tenha sido obtida maior produção de água tratada no RET-01, devido às características morfológicas da membrana MR01-25 que possibilitou a operação do sistema com vazão de 1,6 L min<sup>-1</sup>, a remoção de cor e turbidez não foi tão eficiente quanto no RET-02 que continha a membrana MR01-10 e a vazão de operação foi de apenas 0,75 L min<sup>-1</sup>. Neste último protótipo a remoção de turbidez foi cerca de duas vezes maior que no RET-01, representando uma maior segurança microbiológica já que as partículas em suspensão, sobretudo em águas residuárias, incluem protozoários e helmintos e podem abrigar bactérias protegendo-as durante o processo de desinfecção eletroquímica.

### 4.3.2 Inativação de *Escherichia coli*

No reator RET-01 os tratamentos eletroquímicos foram executados com aplicação de DDP 12 V e vazão de 1,6 L min<sup>-1</sup>. A Figura 29 apresenta os resultados referentes à inativação de *Escherichia coli* das águas residuárias neste protótipo.

**Figura 29** – Inativação de *Escherichia coli* de águas residuárias no reator RET-01 com DDP de 12 V e vazão de 1,6 L min<sup>-1</sup>



Verifica-se redução parcial do número inicial de bactérias para todas as águas, contudo a desinfecção na Água Residuária 02 foi pouco eficiente, não atingindo nem mesmo 1-log<sub>10</sub>, enquanto que a maior taxa de desinfecção foi observada na água Residuária 01, que apresentou o maior número inicial de *Escherichia coli* (4,77 x 10<sup>8</sup> UFC mL<sup>-1</sup>) e teve redução de 4,67-log<sub>10</sub>, com percentual de remoção próximo a 100%.

Assim como foi verificado na Fase II, os resultados de remoção de *Escherichia coli* apresentam relação com o teor de cloretos presentes nas águas, estes íons contribuem com a desinfecção por serem convertidos em cloro durante as reações eletroquímicas em ânodos ativos. Como mostrado na Tabela 12, as concentrações de cloreto nas águas residuárias 01, 02 e 03 foram, 541,4, 222,2 e 390,5 mgCl<sup>-</sup> L<sup>-1</sup>, respectivamente, enquanto que o percentual de remoção observado na Figura 29 foi maior para Água Residuária 01, seguida da Água Residuária 03 e 02.

Haja vista a relação entre a inativação de bactérias e o teor de cloretos presentes nas águas, para aumentar a eficiência da desinfecção poderia ser adicionado um sal contendo esses íons às águas residuárias antes do tratamento eletroquímico, entretanto, este procedimento não foi adotado, levando em consideração que a alta concentração de sais podem comprometer o reuso do efluente tratado, especialmente na agricultura onde existe a maior possibilidade de aplicação mediante o uso na irrigação.

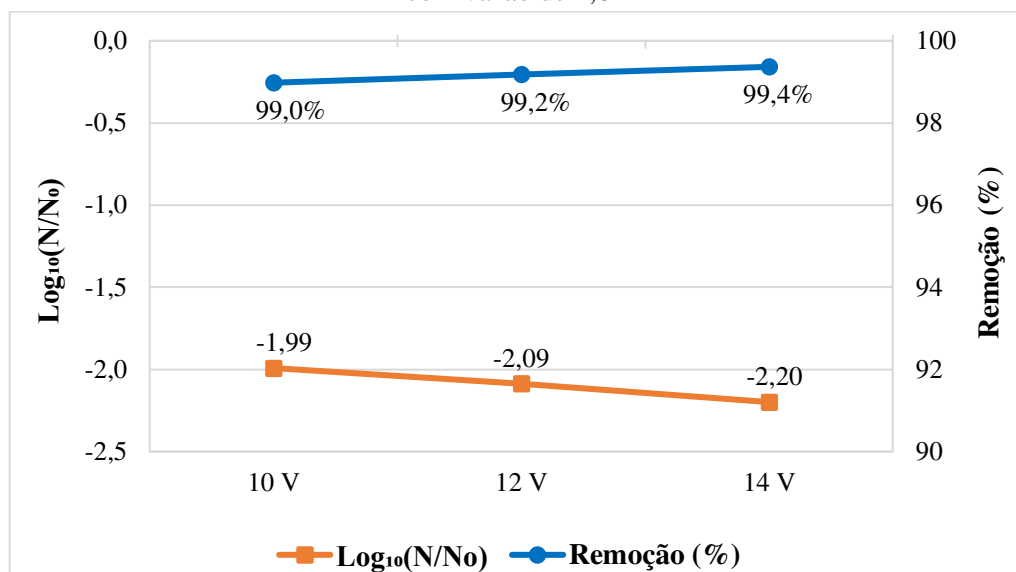
As concentrações de cloretos encontradas nas águas em estudo são bem superiores a maioria das matrizes aquosas relatadas por estudos já realizados, cujos resultados evidenciam desinfecção semelhante; porém, é importante ressaltar que esses estudos são geralmente realizados em modo descontínuo com tempo de eletrólise muito superior quando comparado com o tempo de eletrólise do presente trabalho, que corresponde apenas ao tempo de residência do fluido no RET-01 (8,87 s). Ahmadi; Wu (2017), por exemplo, relataram o tratamento eletroquímico de um efluente secundário com concentração de cloreto de 50,9 mg L<sup>-1</sup> usando ânodo ativo e também alcançaram redução de 4-log<sub>10</sub> de *Escherichia coli*, no entanto, o tempo de eletrólise foi de 20 minutos com recirculação da água.

Valores maiores de remoção de *Escherichia coli* em águas residuárias de sanitários são relatados por Huang et al. (2016), também utilizando ânodo ativo e modo de operação em lote. Esses autores descrevem redução de 2-log<sub>10</sub> dentro dos primeiros 5 minutos de eletrólise e remoção total (5-6-log<sub>10</sub>) após 20 minutos de recirculação da água pela célula eletroquímica, relatam ainda que a faixa de cloretos presente na água foi de 12 a 20 mM, que corresponde a 425 -709 mgCl<sup>-</sup> L<sup>-1</sup>, sendo próxima ao teor de cloretos das Águas Residuárias 01 e 03 do presente trabalho.

A Figura 30 mostra ainda resultados de remoção de *Escherichia coli* pelo RET-01 na Água Residuária 03 em função de diferentes voltagens. Nela pode ser verificado um pequeno aumento na inativação dessas bactérias quando a DDP aplicada é aumentada de 10V para 14 V, melhorando a inativação de bactérias de 1,99-log<sub>10</sub> (99,0%) para 2,20-log<sub>10</sub> (99,4%).

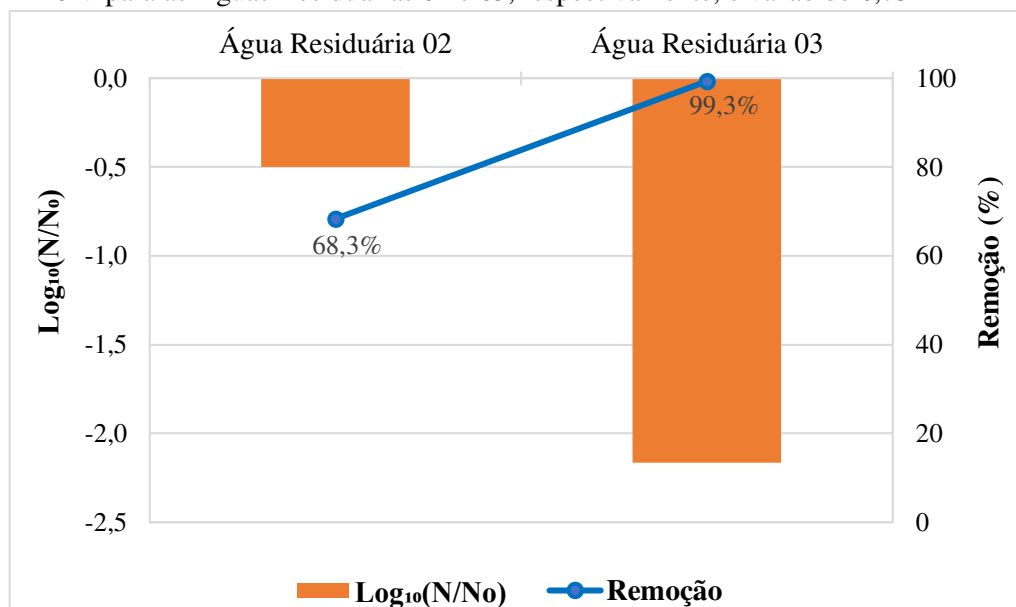
Embora o aumento da DDP possa resultar em maior eliminação de microrganismos, o que pode ser verificado observando a tendência das curvas na Figura 30, existe uma preocupação com formação de subprodutos de desinfecção, a qual pode ser favorecida com o aumento da DDP que resulta em densidades de corrente mais elevadas. Além disso, o aumento da DDP também acarreta maior consumo de energia, como será discutido posteriormente, podendo tornar essa abordagem desfavorável.

**Figura 30** – Inativação de *Escherichia coli* da Águas Residuária 03 no reator RET-01 em função da DDP com vazão de 1,6 L min<sup>-1</sup>



Na Figura 31 se encontram os resultados de inativação de *Escherichia coli* obtidos no tratamento de águas residuárias no RET-02. Para o tratamento da Água Residuária 02 foi aplicado DDP de 12 V, porém, no tratamento da Água Residuária 03 só foi possível utilizar DDP de 10 V, porque a alta condutividade (3.230 μS cm<sup>-1</sup>) tornou a corrente elétrica mais elevada neste reator e valores acima de 10 V ultrapassaria o limite de corrente da fonte elétrica utilizada (3 A).

**Figura 31** – Inativação de *Escherichia coli* de águas residuárias no reator RET-02 com DDP 12 V e 10 V para as Águas Residuárias 02 e 03, respectivamente, e vazão de 0,75 L min<sup>-1</sup>

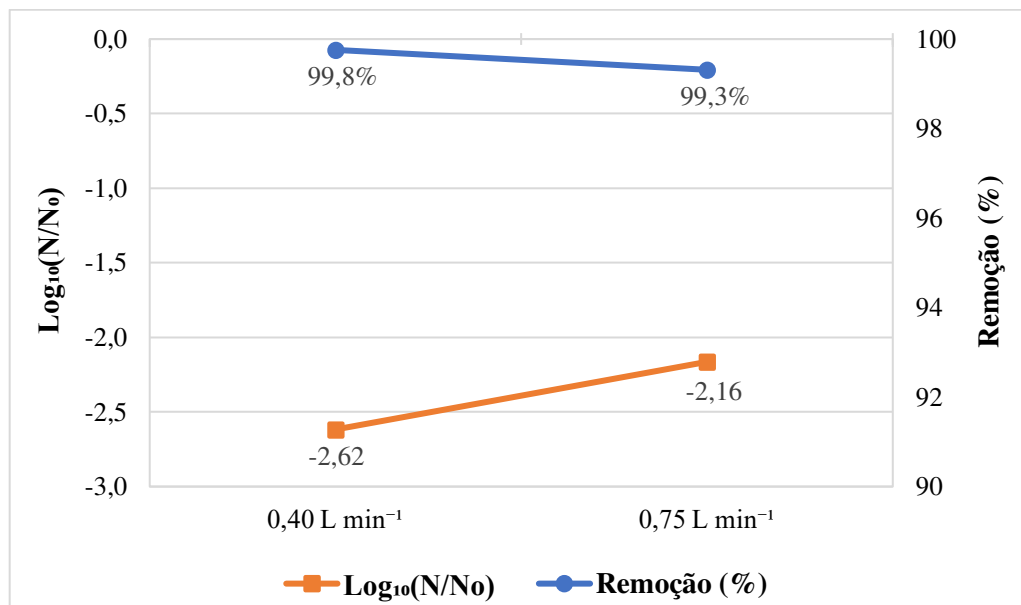


Com relação a Água Residuária 02, cujo tratamento eletroquímico por meio do RET-01 levou a redução de  $0,42\text{-log}_{10}$  no número de *Escherichia coli*, foi observado um pequeno aumento para  $0,50\text{-log}_{10}$  pelo uso do protótipo RET-02, com o percentual de remoção aumentando de 62,0% para 68,3%. A inativação desta bactéria também foi ligeiramente superior para a Água Residuária 03, alcançando remoção de  $2,16\text{-log}_{10}$  (99,3%) no RET-02, enquanto que no tratamento por meio do RET-01, com a aplicação da mesma diferença de potencial (10 V), a remoção de *Escherichia coli* foi de  $1,99\text{-log}_{10}$  (99,0%), como foi evidenciado na Figura 30.

Com base nos resultados obtidos é possível constatar que o aumento na inativação da bactéria *Escherichia coli* foi pequeno, apesar do tempo de residência no RET-02 ser consideravelmente mais elevado (39,86 s com vazão de  $0,75\text{ L min}^{-1}$ ) quando comparado com o RET-01 (8,87 s com vazão de  $1,6\text{ L min}^{-1}$ ) e a área do ânodo ser maior (21,6 e  $34,1\text{ cm}^2$ , respectivamente).

Na Figura 32 são mostrados resultados de inativação de *Escherichia coli* da Água Residuária 03 em função da vazão de operação no RET-02. Embora tenha sido utilizada uma vazão mais baixa ( $0,4\text{ L min}^{-1}$ ) que levou ao aumento do tempo de residência para 74,75 s, buscando melhorar a eficiência do tratamento, o aumento da inativação foi inferior a  $1\text{-log}_{10}$  e a remoção aumentou de 99,3% para apenas 99,8%.

**Figura 32** – Inativação de *Escherichia coli* de águas residuárias no reator RET-02 em função da vazão com DDP de 10 V



Os resultados apresentados na Figura 32 corroboram com os resultados obtidos na Fase II deste trabalho com águas sintéticas, onde mostrou-se que a vazão não foi uma variável significativa na desinfecção eletroquímica ao nível de 95% de confiança.

Todavia, é importante analisar as águas a serem tratadas de forma particular, já que a redução da vazão pode levar a pequenos aumentos de inativação podendo ser de grande utilidade para atingir limites que permitem o reuso do efluente tratado. A exemplo, temos a exigência do limite de 4000 UFC por 100 mililitros de amostra para o enquadramento de uma água na classe 3 de águas doces pela Resolução CONAMA 357/2005, que permite seu uso na irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras, e verificando o número final de *Escherichia coli* por meio dos tratamentos eletroquímicos no RET-02 temos, 7100 UFC por 100 mililitros para a vazão de 0,75 L min<sup>-1</sup> e 2500 UFC por 100 mililitros para a vazão de 0,40 L min<sup>-1</sup>, assim, o tratamento com menor vazão possibilita o reuso da Água Residuária 03 na irrigação.

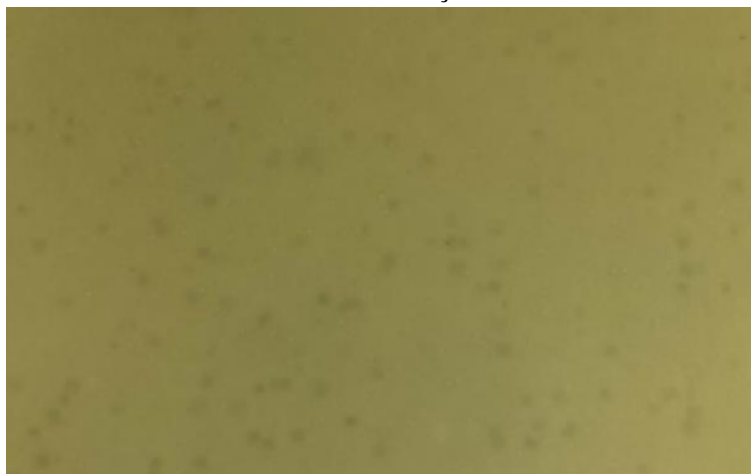
#### **4.3.3 Inativação de colifagos somáticos**

A inativação de vírus tem sido pouco explorada nos estudos sobre desinfecção eletroquímica, embora esse tipo de microrganismo seja um desafio nos processos de tratamento de água por apresentar resistência à cloração que é o principal agente de desinfecção utilizado, como afirma Howe et al. (2016).

O estudo da inativação de vírus neste trabalho foi realizado utilizando colifagos somáticos, que são os fagos que infectam *Escherichia coli* e certos membros da família *Enterobacteriaceae* encontrados naturalmente na Água Residuária 03 oriunda de uma fossa séptica, diferentemente de Kerwick et al. (2005) e Huang et al. (2016) que utilizaram uma cepa de bacteriófago MS2. A presença desses vírus é verificada pela formação de placas de lise após o procedimento de análise, ou seja, zonas na placa de Petri onde não ocorreu o crescimento da bactéria hospedeira, a qual provoca uma turvação branca no meio de cultura.

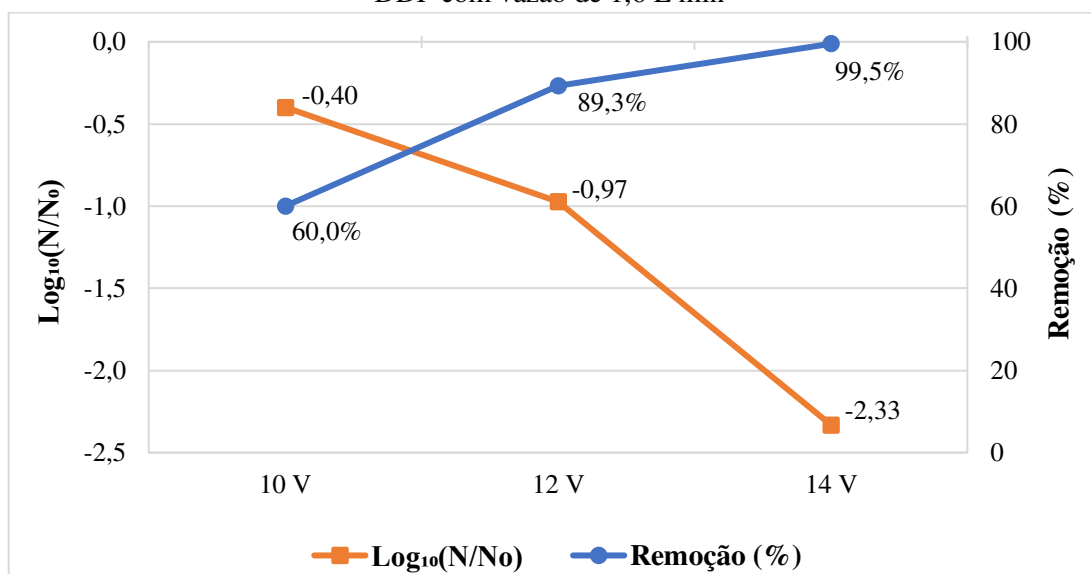
A Figura 33 exhibe as placas de lise formadas pelos colifagos presentes na Água Residuária 03, caracterizando-se por zonas de coloração mais escura.

**Figura 33** – Placas de lise formadas por colifagos somáticos, obtidas na análise da Água Residuária 03 sem diluição



Na Figura 34 está representada a inativação de colifagos somáticos no RET-01 em função da DDP aplicada.

**Figura 34** – Inativação de colifagos somáticos da Água Residuária 03 no reator RET-01 em função da DDP com vazão de 1,6 L min<sup>-1</sup>



Como pode ser observado na Figura 34, a aplicação de 10 V provocou a inativação apenas de uma pequena fração dos colifagos somáticos (0,40-log<sub>10</sub>; 60,0%), ao contrário do que foi verificado na Figura 30 para a bactéria *Escherichia coli* (1,99-log<sub>10</sub>; 99,0%); porém, o aumento da DDP elevou consideravelmente a remoção desses vírus, atingindo 2,33-log<sub>10</sub> com 14 V, correspondendo a 99,5%, que é próximo da remoção de *Escherichia coli* com 14 V (2,20-log<sub>10</sub>; 99,4%).

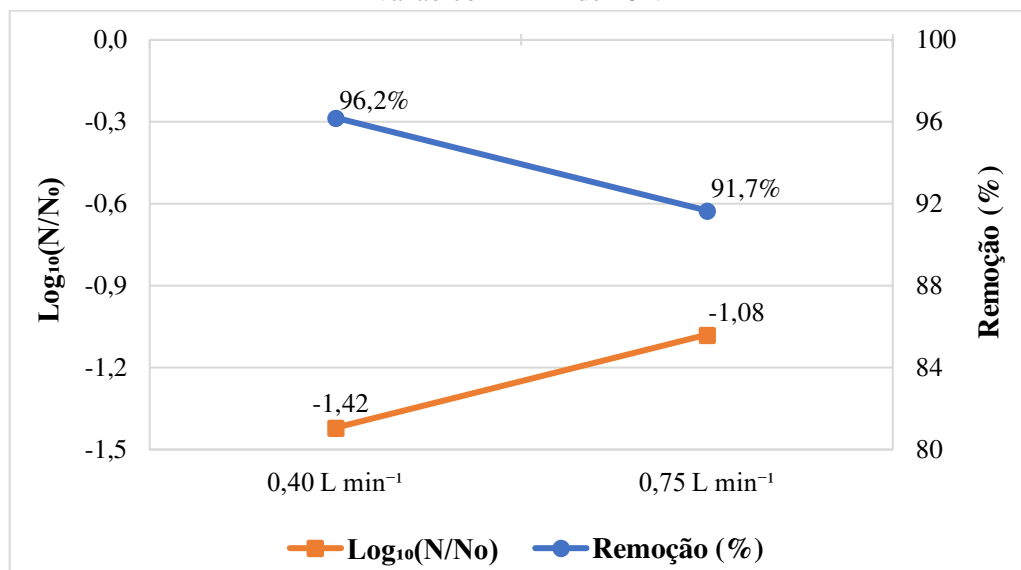


Embora os resultados obtidos tenham se mostrado promissores considerando a eliminação quase total de colifagos somáticos, é importante destacar que esses microrganismos se apresentaram mais resistentes à desinfecção eletroquímica do que as bactérias na matriz aquosa utilizada (Água residuária 03), tendo em vista que foi necessária a aplicação de uma DDP mais elevada para se obter uma inativação significativa. Além disso, a concentração inicial de colifagos somáticos era inferior à de *Escherichia coli* em cerca de  $1\text{-log}_{10}$  e, por isso, esperava-se obter inativação completa.

O número inicial de vírus neste trabalho foi menor do que dos estudos de Kerwick et al. (2005) e Huang et al. (2016) que realizaram desinfecção eletroquímica de soluções sintéticas contaminadas com  $6\text{-log}_{10}$  e  $5\text{-log}_{10}$  de bacteriófago MS2, respectivamente. Kerwick et al. (2005) observaram que os vírus são mais suscetíveis à desinfecção eletroquímica em solução de sulfato de sódio do que a *Escherichia coli*, e uma remoção significativa ( $5\text{-log}_{10}$ ) foi alcançada após 30 minutos de eletrólise; a mesma redução foi observada por Huang et al. (2016) em solução de fosfato de potássio e cloreto de sódio em apenas 10 minutos de eletrólise. Embora a redução de vírus obtida no atual estudo tenha sido de pouco mais de  $2\text{-log}_{10}$ , o tratamento eletroquímico efetuado pode ser considerado bastante eficiente quando se compara com trabalhos citados, tendo em vista que o tempo de eletrólise se restringiu apenas ao tempo de residência da água no reator (8,87 s).

A Figura 35 mostra a inativação de colifagos somáticos no reator RET-02, onde manteve-se a DDP constante (10 V) e variou-se a vazão no reator eletroquímico.

**Figura 35** – Inativação de colifagos somáticos de águas residuárias no reator RET-02 em função da vazão com DDP de 10 V



O efeito do tempo de residência, assim como o efeito da DDP discutido anteriormente, foi mais acentuado para os colifagos somáticos do que foi para *Escherichia coli*, isso pode ser evidenciado pelos resultados obtidos mediante o tratamento no RET-01 que levou a redução de  $0,40\text{-log}_{10}$  (60,0%), com DDP de 10 V e tempo de residência teórico de 8,87 s, e os resultados apresentados na Figura 35 que apontam remoção de  $1,08\text{-log}_{10}$  (91,7%) e  $1,42\text{-log}_{10}$  (96,2%) quando o tempo de residência teórico foi 39,86 s ( $0,75\text{ L min}^{-1}$ ) e 74,75 s ( $0,40\text{ L min}^{-1}$ ), respectivamente. Destacando-se ainda que existe a contribuição do aumento da área do ânodo no protótipo RET-02 que contribui para o aumento da desinfecção.

Embora o tratamento da Água Residuária 03 tenha sido mais eficiente no RET-02 quando a DDP utilizada foi a mesma (10 V), a aplicação da DDP de 14 V acarretou em maior eliminação de colifagos somáticos.

Diferentemente das bactérias, a taxa de infecção por vírus patogênicos é muito pequena, a ingestão de 1 a 10 vírus são suficientes para provocar doenças, e embora o reuso de efluentes tratados por processos eletroquímicos sejam para fins não potáveis, é necessário o aprimoramento dessa tecnologia para aumentar a eliminação dos microrganismos, garantindo a segurança microbiológica e ampliando a aplicabilidade dos efluentes tratados para reuso.

#### 4.3.4 Consumo de energia e custo dos tratamentos eletroquímicos

Na Tabela 13 encontram-se mais informações sobre os tratamentos eletroquímicos realizados por meio do RET-01, incluindo densidade de corrente ( $j$ ), energia consumida ( $E$ ) e custo do tratamento eletroquímico.

**Tabela 13** – Parâmetros avaliados no tratamento de águas residuárias por meio do protótipo RET-01

Matriz Aquosa	R <i>E. coli</i> (log)	R colifagos (log)	DDP (V)	j (mA cm <sup>-2</sup> )	E (kW h m <sup>-3</sup> )	Custo* (R\$ m <sup>-3</sup> )
Água Residuária 01	-4,67	---	12	16,14	0,10	0,03
Água Residuária 02	-0,42	---	12	9,41	0,06	0,01
Água Residuária 03	-1,99	-0,40	10	16,54	0,10	0,03
	-2,09	-0,97	12	21,52	0,13	0,03
	-2,20	-2,33	14	26,63	0,16	0,04

DDP – Diferença de potencial

$j$  – Densidade de corrente

$E$  – Energia consumida

\* Calculado com base na tarifa 0,26 R\$/kW h

Conforme esperado, com base na literatura, para a mesma matriz aquosa a taxa de desinfecção possui relação direta com a corrente aplicada (SCHAEFER; ANDAYA; URTIAGA, 2015), o que é observado claramente na Tabela 13 com os dados de remoção de microrganismos e densidade de corrente para a Água Residuária 03. Embora o aumento da densidade de corrente proporcione um aumento na eficiência de desinfecção, o consumo de energia também será maior, afetando o custo do tratamento eletroquímico.

Verifica-se ainda na Tabela 13 que para diferentes matrizes aquosas, a desinfecção não mostrou dependência com a corrente aplicada, pois a remoção de *Escherichia coli* foi maior na Água Residuária 01 mesmo apresentando a segunda menor densidade de corrente quando a DDP foi 12 V. Esta observação reforça a ideia de que o teor de cloretos é um dos fatores mais importantes para o sucesso da desinfecção eletroquímica por meio do reator utilizado, como já discutido anteriormente.

A densidade de corrente está diretamente relacionada com DDP e a condutividade elétrica das águas, esta última relação é evidenciada confrontando as densidades de corrente para as diferentes matrizes aquosas com aplicação da mesma DDP (12 V) e os dados de condutividade elétrica que se encontram na Tabela 12, sendo 1.341, 1.030 e 3.230  $\mu\text{S cm}^{-1}$  para Água Residuária 01, 02 e 03, respectivamente. Dessa forma, quanto menor a condutividade elétrica, maior será a economia de energia, não interferindo consideravelmente na eficácia da desinfecção eletroquímica, já que a mesma apresentou maior relação com a concentração dos íons cloreto e não com a concentração total de sais que é expressa pela condutividade elétrica.

O consumo de energia dos tratamentos eletroquímicos neste trabalho é semelhante à outros trabalhos encontrados na literatura, como Ahmadi; Wu (2017) e Cano et al. (2016) que verificaram consumo de energia de 0,15 kW h  $\text{m}^{-3}$  e 0,095 kW h  $\text{m}^{-3}$ , respectivamente, para redução de 4- $\log_{10}$  de *Escherichia coli*.

Os valores de densidade de corrente e consumo energético obtidos são inferiores aos que foram observados por Moreno-Andrés et al. (2018) na inativação de bactérias heterotróficas marinhas em água do mar por meio da célula eletroquímica DiaClean® 106.101, a redução de 4- $\log_{10}$  no número de bactérias obtida pelos autores foi alcançada em operação no modo contínuo com uma única passagem da água pela célula eletroquímica e tempo de residência teórico de apenas 0,13 s, menor do que no presente trabalho, porém, a densidade de corrente foi 95 mA  $\text{cm}^{-2}$  e o consumo energético atingiu 0,264 kW h  $\text{m}^{-3}$ .

O custo da energia consumida pelo RET-01 nos diferentes tratamentos eletroquímicos também é apresentado na Tabela 13, sendo de apenas 0,03 R\$  $\text{m}^{-3}$  para Água Residuária 01 que

teve o melhor resultado de desinfecção para *Escherichia coli*. Os resultados obtidos apontam que quanto maior o teor de cloretos em relação aos outros íons, menor será o custo energético para a desinfecção, pois os demais íons presentes na água irão elevar a condutividade elétrica resultando em maior densidade de corrente, no entanto não contribuem de forma significativa para a desinfecção como os íons cloretos.

Na Tabela 14 são expostas as informações referentes aos tratamentos eletroquímicos realizados por meio do RET-02, incluindo densidade de corrente ( $j$ ), energia consumida ( $E$ ) e custo do tratamento eletroquímico.

**Tabela 14** – Parâmetros avaliados no tratamento de águas residuárias por meio do protótipo RET-02

Matriz Aquosa	R <i>E. coli</i> (log)	R colifagos (log)	DDP (V)	Q (L min <sup>-1</sup> )	j (mA cm <sup>-2</sup> )	E (kW h m <sup>-3</sup> )	Custo* (R\$ m <sup>-3</sup> )
Água Residuária 02	-0,50	---	12	0,75	8,49	0,20	0,05
Água Residuária 03	-2,16	-1,08	10	0,75	19,43	0,38	0,10
	-2,62	-1,42	10	0,40	19,58	0,71	0,18

DDP – Diferença de potencial

Q - Vazão

j – Densidade de corrente

E – Energia consumida

\* Calculado com base na tarifa 0,26 R\$/kW h

Comparando os resultados apresentados nas Tabelas 13 e 14 para a Água Residuária 02 e Água Residuária 03 com aplicação de 10 V, verifica-se que o tratamento no protótipo RET-02 proporcionou uma maior desinfecção das águas, porém, o consumo energético tornou-se maior devido a redução da vazão neste protótipo.

Os resultados de inativação de colifagos somáticos em ambos os protótipos foram muito promissores, considerando que foram removidos até 2,33- $\log_{10}$  no RET-01 e 1,42- $\log_{10}$  no RET-02 com consumo energético de 0,16 kW h m<sup>-3</sup> e 0,71 kW h m<sup>-3</sup>, respectivamente, enquanto Kerwick et al. (2005) obteve remoção de 6- $\log_{10}$  de bacteriófago MS2 em solução de sulfato com consumo energético de 7,8 kW h m<sup>-3</sup>. Contudo, é importante ressaltar que assim como ocorre com a desinfecção de bactérias, quanto maior a concentração inicial de vírus maior deverá ser a dificuldade para desinfecção total e o consumo energético do tratamento, sendo de grande importância a realização de mais estudos que elucidem o comportamento dos vírus em processos de desinfecção eletroquímica e busquem otimizar essa tecnologia.

Observou-se que o consumo energético dos tratamentos eletroquímicos no RET-02 foi superior ao consumo energético verificado no RET-01, devido ao aumento na área dos eletrodos e redução da vazão de operação, porém, não alcançando a inativação de microrganismos obtida por meio do RET-01 quando se utilizou DDP mais elevadas. Diante disto, estudos complementares precisam ser realizados visando investigar a formação de subprodutos de desinfecção, já que o aumento da DDP pode favorecer a formação desses subprodutos. Os processos de desinfecção eletroquímica devem sempre buscar o equilíbrio entre inativação de microrganismos, consumo energético e controle da formação de subprodutos tóxicos.

## 5 CONCLUSÕES

### ❖ Fase I:

1. Os fluxos de água dessalinizada permeada através da membrana MR01-25 se mostraram em média 12,5 vezes superior aos fluxos da membrana MR01-10 em função da diferença de porosidade, no entanto, o tamanho de poros para ambas as membranas foi semelhante;

### ❖ Fase II:

2. Nas melhores condições operacionais, a eletrogeração de cloro no reator atingiu 1,80 mg L<sup>-1</sup>. As variáveis que influenciaram significativamente na formação deste oxidante foram o eletrólito NaCl, DDP e vazão;
3. A degradação de N,N-dimetil-p-nitrosoanilina (RNO) obtida na ausência de cloretos mostrou indícios da formação de radicais hidroxilas, porém, com maior degradação na presença de NaCl (77,81%). Todos os fatores estudados (NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, DDP e vazão) foram significativos para degradação de RNO que foi utilizada para avaliar indiretamente a formação de oxidantes totais;
4. Foi obtida uma inativação de até 4,85-log<sub>10</sub> (100%) de *Escherichia coli*, a qual ocorreu em função da DDP, mas principalmente em função do eletrólito NaCl, evidenciando que as espécies de cloro são as principais responsáveis pela desinfecção;
5. As análises de níquel e alumínio mostraram resultados dentro dos limites estabelecidos em legislação específica;

### ❖ Fase III:

6. A remoção de turbidez e cor foi mais eficiente no RET-02 devido à utilização da membrana MR01-10, alcançando remoção de até 57,2% de turbidez e 39,0% de cor aparente.
7. Assim como na Fase II, a inativação de *Escherichia coli* foi influenciada pela concentração de cloretos, observando-se remoção de até 4,67-log<sub>10</sub> (99,9%) dessa bactéria.

8. Os colifagos somáticos se apresentaram mais resistentes à desinfecção eletroquímica do que a bactéria *Escherichia coli* na matriz aquosa utilizada, todavia, foi alcançada uma redução de  $2,33\text{-log}_{10}$  (99,5%) desses microrganismos;
9. O consumo energético para os níveis de desinfecção obtidos foi muito promissor quando comparados com estudos de outros autores, sendo cerca de  $0,1 \text{ kW h m}^{-3}$  para redução de  $4,67\text{-log}_{10}$  (99,9%) de *Escherichia coli* e  $2,33\text{-log}_{10}$  (99,5%) de colifagos somáticos.
10. Quando foi aplicada a mesma DDP em ambos os reatores, os resultados de desinfecção foram melhores no RET-02, sendo efeito do aumento da área do ânodo e do tempo de residência, mas, conseqüentemente a produção de água tratada foi menor e o consumo energético aumentou.

**SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

- ❖ Estudar os fatores que influenciam na inativação de vírus utilizando cepas selecionadas de bacteriófagos;
- ❖ Estudar a formação de subprodutos de desinfecção no reator eletroquímico tubular, como trihalometanos e ácidos haloacéticos, avaliando se o uso da membrana cerâmica contribuirá para a redução destas espécies;
- ❖ Realizar tratamentos eletroquímicos com reatores em série;
- ❖ Avaliar o efeito da inversão de polaridade, devido à incrustação no cátodo em períodos longos de tratamento eletroquímico;
- ❖ Utilizar cátodo e ânodo de titânio revestido com platina, para possibilitar a eletrogeração de oxidantes mesmo com inversão de polaridade.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMADI, A.; WU, T. Inactivation of *E. coli* using a novel TiO<sub>2</sub> nanotube electrode. **Environmental Science Water Research & Technology**, v. 3, p. 534-545, 2017.

ANA - Agência Nacional de Águas. **ODS 6 no Brasil: visão da ANA sobre os indicadores**. Brasília: ANA, 2019.

ASTM - American Society for Testing and Materials. **C830 - Standard Test Methods for Apparent Porosity, Liquid Absorption, Apparent Specific Gravity, and Bulk Density of Refractory Shapes by Vacuum Pressure**. West Conshohocken: ASTM Internacional, 2011.

APHA, AWWA, WEF - American Public Health Association.; American Water Works Association.; Water Environment Federation. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 20th ed., Washington: APHA, AWWA, WEF, 1998.

BARASHKOV, N. N.; EISENBERG, D. A.; IRGIBAEVA, I. S. Chlorine-Free Electrochemical Disinfection of Water Contaminated with *Salmonella typhimurium* and *E. coli* B. *In*: BENVENUTO, M. A. et al. (ed.). **It's All in the Water: Studies of Materials and Conditions in Fresh and Salt Water Bodies**. ACS Symposium Series; American Chemical Society: Washington, 2011. p. 21-33.

BERGMANN, H.; IOURTCHOUK, T.; SCHÖPS, K.; BOUZEK, K. New UV irradiation and direct electrolysis - promising methods for water disinfection. **Chemical Engineering Journal**, v. 85, p. 111-117, 2002.

BERGMANN, M. E. H.; ROLLIN, J.; KOPARAL, A. S. Chlorate and perchlorate – new criterions for environmentally-friendly processes in Advanced Oxidation. **Water Practice and Technology**, v. 5, n. 2, 2010.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria de Consolidação no 5 de 28 de setembro de 2017: Consolidação das normas sobre as ações e os serviços de saúde do Sistema Único de Saúde**. Brasília: Ministério da Saúde, 2017.

BRITO, C. N.; ARAÚJO, D. M.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; RODRIGO, M. A. Understanding active chlorine species production using boron doped diamond films with lower and higher sp<sup>3</sup>/sp<sup>2</sup> ratio. **Electrochemistry Communications**, v. 55, p. 34-38, 2015.

BRITO, C. N.; FERREIRA, M. B.; MARCIONILIO, S. M. L. O.; CRISTINA, E.; SANTOS, E. C. M. M.; LEÓN, J. J. L.; GANIYU, S. O.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. Electrochemical Oxidation of Acid Violet 7 Dye by Using Si/BDD and Nb/BDD Electrodes. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 165, n. 5, p. 250-255, 2018a.

BRITO, C. N.; FERREIRA B. M.; SANTOS, E. C. M. M.; LEÓN, J. J. L.; GANIYU, S. O.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. Electrochemical degradation of Azo-dye Acid Violet 7 using BDD anode: effect of flow reactor configuration on cell hydrodynamics and dye removal efficiency. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 48, p. 1321-1330, 2018b.

- BRUGUERA-CASAMADA, C.; SIRÉS, I.; BRILLAS, E.; ARAUJO, R. M. Effect of electrogenerated hydroxyl radicals, active chlorine and organic matter on the electrochemical inactivation of *Pseudomonas aeruginosa* using BDD and dimensionally stable anodes. **Separation and Purification Technology**, v. 178, p. 224-231, 2017.
- CANO, A.; BARRERA, C.; COTILLAS, S.; LLANOS, J.; CAÑIZARES, P.; RODRIGO, M. A. Use of DiaCell modules for the electro-disinfection of secondary-treated wastewater with diamond anodes. **Chemical Engineering Journal**, v. 306, p. 433–440, 2016.
- CHEN, S.; HU, W.; HONG, J.; SANDOE, S. Electrochemical disinfection of simulated ballast water on PbO<sub>2</sub>/graphite felt electrode. **Marine Pollution Bulletin**, v. 105, n. 1, p. 319-323, 2016.
- COSSALI, G.; ROUTLEDGE, E. J.; RATCLIFFE, M. S.; BLAKES, H.; FIELDER, J. E.; KARAYIANNIS, T. G. Inactivation of *E. coli*, *Legionella* and *Pseudomonas* in Tap Water Using Electrochemical Disinfection. **Journal of Environmental Engineering**, v. 142, n. 12, p. 1-11, 2016.
- ELECTROCELL. **Electrochemical Flow Cells**, 2017. Disponível em: [https://www.electrocell.com/media/1220/all-ec-cells\\_technical-data.pdf](https://www.electrocell.com/media/1220/all-ec-cells_technical-data.pdf). Acesso em: 19 ago. 2019.
- FAN, X.; ZHAO, H.; QUAN, X.; LIU, Y.; CHEN, S. Nanocarbon-based membrane filtration integrated with electric field driving for effective membrane fouling mitigation. **Water Research**, v. 88, p. 285-292, 2016.
- GHASEMIAN, S.; ASADISHAD, B.; OMANOVIC, S.; TUFENKJI, N. Electrochemical disinfection of bacteria-laden water using antimony-doped tin-tungsten-oxide electrodes. **Water Research**, v. 126, p. 299-307, 2017.
- GUO, L.; DING, K.; ROCKNE, K.; DURAN, M.; CHAPLIN, B. P. Bacteria inactivation at a sub-stoichiometric titanium dioxide reactive electrochemical membrane. **Journal of Hazardous Materials**, v. 319, p. 137-146, 2016.
- HONG, X.; WEN, J.; XIONG, X.; HU, Y. Silver nanowire-carbon fiber cloth nanocomposites synthesized by UV curing adhesive for electrochemical point-of-use water disinfection. **Chemosphere**, v. 154, p. 537-545, 2016.
- HOWE, K. J.; HAND, D. W.; CRITTENDEN, J. C.; TRUSSELL, R. R.; TCHOBANOGLOUS, G. **Princípios de tratamento de água**. São Paulo: Cengage, 2016.
- HUANG, X.; QU, Y.; CID, C. A.; FINKE, C.; HOFFMANN, M. R.; LIM, K.; JIANG, S. C. Electrochemical disinfection of toilet wastewater using wastewater electrolysis cell. **Water Research**, v. 92, p. 164-172, 2016.
- ISO - International Organization for Standardization. **Water quality - Detection and enumeration of bacteriophages - Part 2: Enumeration of somatic coliphages (ISO 10705-2)**. Geneva: ISO, 2000.

- JEONG, J.; KIM, J. Y.; CHO, M.; CHOI, W.; YOON, J. Inactivation of *Escherichia coli* in the electrochemical disinfection process using a Pt anode. **Chemosphere**, v. 67, n. 4, p. 652-659, 2007.
- JUANG, Y.; NURHAYATI, E.; HUANG, C.; PAN, J. R.; HUANG, S. A hybrid electrochemical advanced oxidation/microfiltration system using BDD/Ti anode for acid yellow 36 dye wastewater treatment. **Separation and Purification Technology**, v. 120, p. 289-295, 2013.
- KARIMI, M.; MOHSEN-NIA, M.; AKBARI, A. Electro-separation of synthetic azo dyes from a simulated wastewater using polypyrrole/polyacrylonitrile conductive membranes. **Journal of Water Process Engineering**, v. 4, n. C, p. 6-11, 2014.
- KERWICK, M. I.; REDDY, S. M.; CHAMBERLAIN, A. H. L.; HOLT, D. M. Electrochemical disinfection, an environmentally acceptable method of drinking water disinfection? **Electrochimica Acta**, v. 50, p. 5270-5277, 2005.
- KÖRBAHTI, B. K.; TANYOLAC, A. Continuous electrochemical treatment of simulated industrial textile wastewater from industrial components in a tubular reactor. **Journal of Hazardous Materials**, v. 170, p. 771-778, 2009.
- KRAFT, B. A. Electrochemical Water Disinfection: A Short Review. **Platinum Metals Review**, v. 52, n. 3, p. 177-185, 2008.
- LI, H.; YU, Q.; YANG, B.; LI, Z.; LEI, L. Electro-catalytic oxidation of artificial human urine by using BDD and IrO<sub>2</sub> electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 738, p. 14-19, 2015.
- LI, H.; ZHU, X.; NI, J. Comparison of electrochemical method with ozonation, chlorination and monochloramination in drinking water disinfection. **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 27, p. 9789-9796, 2011.
- LI, Q.; MAHENDRA, S.; LYON, D. Y.; BRUNET, L.; LIGA, M. V.; LI, D.; ALVAREZ, P. J. J. Antimicrobial nanomaterials for water disinfection and microbial control: Potential applications and implications. **Water Research**, v. 42, n. 18, p. 4591-4602, 2008.
- LIU, C.; XIE, X.; ZHAO, W.; LIU, N.; MARACCINI, P. A.; SASSOUBRE, L. M.; BOEHM, A. B.; CUI, Y. Conducting nanosponge electroporation for affordable and high-efficiency disinfection of bacteria and viruses in water. **Nano Letters**, v. 13, n. 9, p. 4288-4293, 2013.
- LIU, H.; VECITIS, C. D. Reactive transport mechanism for organic oxidation during electrochemical filtration: Mass-transfer, physical adsorption, and electron-transfer. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 1, p. 374-383, 2012.
- MAMEDA, N.; PARK, H. J.; CHOO, K. H. Membrane electro-oxidizer: A new hybrid membrane system with electrochemical oxidation for enhanced organics and fouling control. **Water Research**, v. 126, p. 40-49, 2017.

MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; RODRIGO, M. A.; SIRÉS, I.; SCIALDONE, O. Single and Coupled Electrochemical Processes and Reactors for the Abatement of Organic Water Pollutants: A Critical Review. **Chemical Reviews**, v. 115, n. 24, p. 13362-13407, 2015.

MEDEIROS, M. R. DE. **Desenvolvimento e caracterização de um reator eletrolítico para desinfecção de águas contaminadas com *Escherichia coli***. 2018. 119 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2018.

METCALF, L.; EDDY, H. P. **Tratamento de Efluentes e Recuperação de Recursos**. 5. ed. Porto Alegre: AMGH, 2016.

MIHELICIC, J. R.; ZIMMERMAN, J. B. **Engenharia Ambiental - Fundamentos, Sustentabilidade e Projeto**. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2018.

MONTORO, S. R.; CIOFFI, M. O. H. Determinação da Densidade e Quantidade de Vazios em Compósitos. **Revista de Exatas e Tecnológicas**, v. 8, n. 2, p. 17-23, 2015.

MORENO-ANDRÉS, J.; AMBAUEN, N.; VADSTEIN, O.; HALLÉ, C.; ACEVEDO-MERINO, A.; NEBOT, E.; MEYN, T. Inactivation of marine heterotrophic bacteria in ballast water by an Electrochemical Advanced Oxidation Process. **Water Research**, v. 140, p. 377-386, 2018.

MOURA, D. C.; BRITO, C. N.; QUIROZ, M. A.; PERGHER, S. B. C.; MARTINEZ-HUITLE, C. A. Cl-mediated electrochemical oxidation for treating an effluent using platinum and diamond anodes. **Journal of Water Process Engineering**, v. 8, p. e31-e36, 2015.

MUFF, J.; BENNEDSEN, L. R.; SØGAARD, E. G. Study of electrochemical bleaching of p-nitrosodimethylaniline and its role as hydroxyl radical probe compound. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 41, n. 5, p. 599-607, 2011.

MUKIMIN, A.; WIJAYA, K.; KUNCAKA, A. Oxidation of remazol brilliant blue r (RB.19) with in situ electro-generated active chlorine using Ti/PbO<sub>2</sub> electrode. **Separation and Purification Technology**, v. 95, p. 1-9, 2012.

OMI, F. R.; CHOUDHURY, M. R.; ANWAR, N.; BAKR, A. R.; RAHAMAN, S. Highly Conductive Ultrafiltration Membrane via Vacuum Filtration Assisted Layer-by-Layer Deposition of Functionalized Carbon Nanotubes. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 56, n. 30, p. 8474-8484, 2017.

ONU BRASIL. **Objetivo de Desenvolvimento Sustentável 6: Assegurar a disponibilidade e gestão sustentável da água e saneamento para todas e todos**. Disponível em: <https://nacoesunidas.org/pos2015/ods6/>. Acesso em: 2 jul. 2019.

PALMAS, S.; MASCIA, M.; VACCA, A.; MAIS, L.; CORGIOLU, S.; PETRUCCI, E. Practical Aspects on Electrochemical Disinfection of Urban and Domestic Wastewater. In: MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; RODRIGO, M. A.; SCIALDONE, O. (ed.). **Electrochemical Water and Wastewater Treatment**. Oxford: Butterworth Heinemann, 2018. p. 421-447.

PAN, Z.; SONG, C.; LI, L.; WANG, H.; PAN, Y.; WANG, C.; LI, J.; WANG, T.; FENG, X. Membrane technology coupled with electrochemical advanced oxidation processes for organic wastewater treatment: Recent advances and future prospects. **Chemical Engineering Journal**, v. 376, p. 1–19, 2019.

PAVLOVIĆ, M. G.; PAVLOVIĆ, Miroslav M.; PAVLOVIĆ, Marija M.; NIKOLIĆ, N. D. Electrochemical Removal of Microorganisms in Drinking Water. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 9, p. 8249–8262, 2014.

PEI, M.; ZHANG, B.; HE, Y.; SU, J.; GIN, K.; LEV, O.; SHEN, G.; HU, S. State of the art of tertiary treatment technologies for controlling antibiotic resistance in wastewater treatment plants. **Environment International**, v. 131, p. 1-14, 2019.

POLCARO, A. M.; VACCA, A.; MASCIA, M.; PALMAS, S.; POMPEI, R.; LACONI, S. Characterization of a stirred tank electrochemical cell for water disinfection processes. **Electrochimica Acta**, v. 52, p. 2595-2602, 2007.

QIN, F. G. F.; MAWSON, J.; ZENG, X. A. Experimental study of fouling and cleaning of sintered stainless steel membrane in electro-microfiltration of calcium salt particles. **Membranes**, v. 1, n. 2, p. 119-131, 2011.

RADJENOVIC, J.; SEDLAK, D. L. Challenges and Opportunities for Electrochemical Processes as Next- Generation Technologies for the Treatment of Contaminated Water. **Environmental Science & Technology**, v. 49, p. 11292-11302, 2015.

RAJAB, M.; HEIM, C.; LETZEL, T.; DREWES, J. E.; HELMREICH, B. Chemosphere Electrochemical disinfection using boron-doped diamond electrode – The synergetic effects of in situ ozone and free chlorine generation. **Chemosphere**, v. 121, p. 47-53, 2015.

ROY, P.; BERGER, S.; SCHMUKI, P. TiO<sub>2</sub> nanotubes: Synthesis and applications. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 50, n. 13, p. 2904-2939, 2011.

SAHA, J.; GUPTA, S. K. A novel electro-chlorinator using low cost graphite electrode for drinking water disinfection. **Ionics**, v. 23, n. 7, p. 1903-1913, 2017.

SALGOT, M.; FOLCH, M. Wastewater treatment and water reuse. **Current Opinion in Environmental Science & Health**, v. 2, p. 64-74, 2018.

SCHAEFER, C. E.; ANDAYA, C.; URTIAGA, A. Assessment of disinfection and by-product formation during electrochemical treatment of surface water using a Ti/IrO<sub>2</sub> anode. **Chemical Engineering Journal**, v. 264, p. 411-416, 2015.

SCHOEN, D. T.; SCHOEN, A. P.; HU, L.; KIM, H. S.; HEILSHORN, S. C. CUI, Y. High speed water sterilization using one-dimensional nanostructures. **Nano Letters**, v. 10, n. 9, p. 3628-3632, 2010.

SERRANO, K. G. Indirect Electrochemical Oxidation Using Hydroxyl Radical, Active Chlorine, and Peroxodisulfate. *In*: MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; RODRIGO, M. A.;

SCIALDONE, O. (ed.). **Electrochemical Water and Wastewater Treatment**. Oxford: Butterworth Heinemann, 2018. p. 133-164.

SHAANXI YUNZHONG INDUSTRY DEVELOPMENT CO., LTD. **Titanium Anode**. Disponível em: <https://www.yunchtitanium.com/coating-platinum-plated-titanium-anode>. Acesso em: 30 ago. 2019.

SILVA, M. C.; FREITAS, N. L.; LIRA, H. L. Confecção de membranas cerâmicas assimétricas em diferentes geometrias: avaliação da morfologia. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 10, n. 2, p. 95-101, 2015.

SILVA, F. A.; LIRA, H. L.; CHAVES, A. C.; NEVES, G. A.; FRANÇA, K. B. Preparação e Caracterização de membranas cerâmicas tubulares de mulita. **Cerâmica**, v. 59, p. 481-486, 2013.

SINGH, R.; PURKAIT, M. K. Microfiltration Membranes. *In*: ISMAIL, A. F. et al. (ed.). **Membrane Separation Principles and Applications**. Amsterdam: Elsevier, 2019. p. 111-146.

SORIANO, Á.; GORRI, D.; URTIAGA, A. Efficient treatment of perfluorohexanoic acid by nanofiltration followed by electrochemical degradation of the NF concentrate. **Water Research**, v. 112, p. 147-156, 2017.

TAN, X.; CHEN, C.; HU, Y.; WEN, J.; QIN, Y.; CHENG, J.; CHEN, Y. Science of the Total Environment Novel AgNWs-PAN/TPU membrane for point-of-use drinking water electrochemical disinfection. **Science of the Total Environment**, v. 637-638, p. 408-417, 2018.

TANG, C.; YAN, W.; ZHENG, C. Electrochemical oxidation of humic acid at the antimony- and nickel-doped tin oxide electrode. **Frontiers of Environmental Science and Engineering**, v. 8, n. 3, p. 337-344, 2014.

THIRUGNANASAMBANDHAM, K.; SIVAKUMAR, V.; MARAN, J. P. Response surface modelling and optimization of treatment of meat industry wastewater using electrochemical treatment method. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 46, p. 160-167, 2015.

VIJAYAKUMAR, V.; SARAVANATHAMIZHAN, R.; BALASUBRAMANIAN, N. Electro oxidation of dye effluent in a tubular electrochemical reactor using TiO<sub>2</sub>/RuO<sub>2</sub> anode. **Journal of Water Process Engineering**, v. 9, p. 155-160, 2016.

VOULVOULIS, N. Water reuse from a circular economy perspective and potential risks from an unregulated approach. **Current Opinion in Environmental Science & Health**, v. 2, p. 32-45, 2018.

WANG, Y. N.; WANG, R. Reverse Osmosis Membrane Separation Technology. *In*: ISMAIL, A. F. et al. (ed.). **Membrane Separation Principles and Applications**. Amsterdam: Elsevier, 2019. p. 1-45.



WEI, K.; ZHANG, Y.; HAN, W.; LI, J.; SUN, X.; SHEN, J.; WANG, L. Effects of operational parameters on electro-microfiltration process of NOM tailwater containing scaling metal ions. **Desalination**, v. 369, p. 115-124, 2015.

WEI, K.; SHEN, C.; HAN, W.; LI, J.; SUN, X.; SHEN, J.; WANG, L. Advance treatment of chemical industrial tailwater by integrated electrochemical technologies: Electrocatalysis, electro dialysis and electro-microfiltration. **Chemical Engineering Journal**, v. 310, p. 13-21, 2017.

WELLER, M.; OVERTON, T.; ROURKE, J.; ARMSTRONG, F. **Química inorgânica**. 6. ed. Porto Alegre: Bookman, 2017.

WEN, J.; TAN, X.; HU, Y.; GUO, Q.; HONG, X. Filtration and electrochemical disinfection performance of PAN/PANI/AgNWs-CC composite nanofiber membrane. **Environmental Science & Technology**, v. 51, n. 11, p. 6395-6403, 2017.

WENG, M.; PEI, J. Electrochemical oxidation of reverse osmosis concentrate using a novel electrode: Parameter optimization and kinetics study. **Desalination**, v. 399, p. 21-28, 2016.

WHO - World Health Organization. **Guidelines for drinking-water quality**: fourth edition incorporating the first addendum. 4. ed. Geneva: WHO, 2017.

WHO - World Health Organization. **Alternative drinking-water disinfectants**: bromine, iodine and silver. Geneva: WHO, 2018.

WHO; UNICEF - World Health Organization; United Nations Children's Fund. **Progress on Drinking Water, Sanitation and Hygiene**: 2015 Update and MDG Assessment. Geneva: WHO; UNICEF, 2015.

WHO; UNICEF - World Health Organization; United Nations Children's Fund. **Progress on Drinking Water, Sanitation and Hygiene**: 2017 Update and SDG Baselines. Geneva: WHO; UNICEF, 2017.

XIAMEN TOB NEW ENERGY TECHNOLOGY Co., LTD. **Nickel Metal Foam for Battery Cathode Substrates**. Disponível em: [https://www.tobmachine.com/1-5mm-Nickel-Metal-Foam-For-Battery-Cathode-Substrates\\_p185.html](https://www.tobmachine.com/1-5mm-Nickel-Metal-Foam-For-Battery-Cathode-Substrates_p185.html). Acesso em: 30 ago. 2019.

XU, L.; SUN, Y.; DU, L.; ZHANG, J. Removal of tetracycline hydrochloride from wastewater by nanofiltration enhanced by electro-catalytic oxidation. **Desalination**, v. 352, p. 58-65, 2014.

ZAKY, A. M.; CHAPLIN, B. P. Porous substoichiometric TiO<sub>2</sub> anodes as reactive electrochemical membranes for water treatment. **Environmental Science and Technology**, v. 47, n. 12, p. 6554-6563, 2013.

ZAWRAH, M. F.; KHATTAB, R. M.; GIRGIS, L. G.; EL SHEREEFY, E. E.; ABO SAWAN, S. E. Effect of CTAB as a foaming agent on the properties of alumina ceramic membranes. **Ceramics International**, v. 40, p. 5299-5305, 2014.

ZHANG, Y.; YU, T.; HAN, W.; SUN, X.; LI, J.; SHEN, J.; WANG, L. Electrochemical treatment of anticancer drugs wastewater containing 5-Fluoro-2-Methoxypyrimidine using a tubular porous electrode electrocatalytic reactor. **Electrochimica Acta**, v. 220, p. 211-221, 2016.

ZHENG, J.; MA, J.; WANG, Z.; XU, S.; WAITE, T. D.; WU, Z. Contaminant Removal from Source Waters Using Cathodic Electrochemical Membrane Filtration: Mechanisms and Implications. **Environmental Science and Technology**, v. 51, n. 5, p. 2757-2765, 2017.

ZHOU, M.; LIU, L.; JIAO, Y.; WANG, Q.; TAN, Q. Treatment of high-salinity reverse osmosis concentrate by electrochemical oxidation on BDD and DSA electrodes. **Desalination**, v. 277, n. 1-3, p. 201-206, 2011.



## APÊNDICE A

Variações de pH, turbidez e condutividade elétrica (CE) na água, após tratamentos eletroquímicos executados seguindo o planejamento experimental.

Exp.	NaCl (mg L <sup>-1</sup> )	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	DDP (V)	Q (L min <sup>-1</sup> )	pH	Turbidez (UNT)	CE (μS cm <sup>-2</sup> )
					<b>pH<sub>i</sub> = 5,48</b>	<b>T<sub>i</sub> = 0,44</b>	<b>CE<sub>i</sub> = 4,3</b>
01	0	0	4	1,6	5,34	0,37	3,9
02	0	0	4	3,4	5,35	0,30	3,9
03	0	0	12	1,6	5,11	0,38	3,9
04	0	0	12	3,4	5,02	0,28	4,1
					<b>pH<sub>i</sub> = 5,97</b>	<b>T<sub>i</sub> = 0,32</b>	<b>CE<sub>i</sub> = 1,0</b>
01	0	0	4	1,6	6,01	0,58	1,2
02	0	0	4	3,4	5,88	0,37	1,1
03	0	0	12	1,6	6,10	0,39	1,3
04	0	0	12	3,4	6,06	0,31	1,2
					<b>pH<sub>i</sub> = 5,54</b>	<b>T<sub>i</sub> = 0,30</b>	<b>CE<sub>i</sub> = 1379,0</b>
05	0	1000	4	1,6	5,64	0,30	1376,0
06	0	1000	4	3,4	5,70	0,29	1379,0
07	0	1000	12	1,6	5,57	0,29	1368,0
08	0	1000	12	3,4	5,63	0,31	1377,0
					<b>pH<sub>i</sub> = 6,33</b>	<b>T<sub>i</sub> = 0,33</b>	<b>CE<sub>i</sub> = 1332,0</b>
05	0	1000	4	1,6	5,81	0,29	1338,0
06	0	1000	4	3,4	5,95	0,28	1337,0
07	0	1000	12	1,6	6,05	0,29	1336,0
08	0	1000	12	3,4	6,00	0,31	1335,0
					<b>pH<sub>i</sub> = 4,83</b>	<b>T<sub>i</sub> = 0,34</b>	<b>CE<sub>i</sub> = 1897,0</b>
09	1000	0	4	1,6	5,07	0,46	1819,0
10	1000	0	4	3,4	4,88	0,34	1826,0
11	1000	0	12	1,6	5,30	0,47	1824,0
12	1000	0	12	3,4	5,02	0,45	1855,0
					<b>pH<sub>i</sub> = 5,15</b>	<b>T<sub>i</sub> = 0,46</b>	<b>CE<sub>i</sub> = 1764,0</b>
09	1000	0	4	1,6	5,14	0,42	1757,0
10	1000	0	4	3,4	5,16	0,54	1766,0
11	1000	0	12	1,6	5,30	0,40	1761,0
12	1000	0	12	3,4	5,23	0,46	1761,0

pH<sub>i</sub> – pH inicialT<sub>i</sub> – Turbidez inicialCE<sub>i</sub> – Condutividade elétrica inicial

Continua...

...Continuação

Exp.	NaCl (mg L <sup>-1</sup> )	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	DDP (V)	Q (L min <sup>-1</sup> )	pH	Turbidez (UNT)	CE (μS cm <sup>-2</sup> )
					<b>pH<sub>i</sub> = 5,00</b>	<b>T<sub>i</sub> = 0,46</b>	<b>CE<sub>i</sub> = 3090,0</b>
13	1000	1000	4	1,6	6,11	0,39	3070,0
14	1000	1000	4	3,4	5,39	0,37	3070,0
15	1000	1000	12	1,6	6,00	0,42	3050,0
16	1000	1000	12	3,4	5,56	0,29	3050,0
					<b>pH<sub>i</sub> = 5,35</b>	<b>T<sub>i</sub> = 0,42</b>	<b>CE<sub>i</sub> = 2910,0</b>
13	1000	1000	4	1,6	5,49	0,46	2880,0
14	1000	1000	4	3,4	5,45	0,42	2890,0
15	1000	1000	12	1,6	5,48	0,36	2910,0
16	1000	1000	12	3,4	5,53	0,37	2900,0

pH<sub>i</sub> – pH inicialT<sub>i</sub> – Turbidez inicialCE<sub>i</sub> – Condutividade elétrica inicial

## APÊNDICE B

Resultados das análises de níquel e alumínio por espectrometria de absorção atômica.

## SpectrAA Report.

9:31 AM 3/10/2020

Page 1 of 11

Analyst Tereziana  
Date Started 12:56 PM 12/5/2019  
Worksheet Al\_Reator Eletroquímico  
Comment  
Methods Al  
Computer name LABDES\_ABS  
Serial Number:

## Method: Al (Furnace)

Element - Matrix: Al -  
Instrument Type: Furnace  
Conc. Units: ug/L

Sampling Mode: AutoMix  
Calibration Mode: Concentration  
Measurement Mode: Peak Height  
Replicates Standard: 2  
Replicates Sample: 2

Expansion Factor: 1.0  
Minimum Reading: Disabled  
Smoothing: 7 point  
Conc. Dec. Places: 2

Wavelength: 309.3 nm  
Slit Width: 0.5 nm  
Gain: 41 %  
Lamp Current: 10.0 mA  
Lamp Position: 2  
Background Correction: BC On

STANDARD 1: 20.00 ug/L  
STANDARD 2: 50.00 ug/L  
STANDARD 3: 80.00 ug/L  
Reslope Rate: 10  
Reslope Standard No.: 2  
Reslope Lower Limit: 75.0 %  
Reslope Upper Limit: 125.0 %  
Recalibration Rate: 20  
Calibration Algorithm: New Rational  
Cal. Lower Limit: 20.0 %  
Cal. Upper Limit: 150.0 %

Workhead Height: 0.0 mm  
Total Volume: 15 uL  
Sample Volume: 10 uL  
Vol. Reduction Factor: 2  
Bulk Conc.: 100.00 ug/L  
Bulk Vial No.: 51  
Makeup Vial No.: 52  
Sample No. of Injections: 1  
Sample Last Dry Step: 1

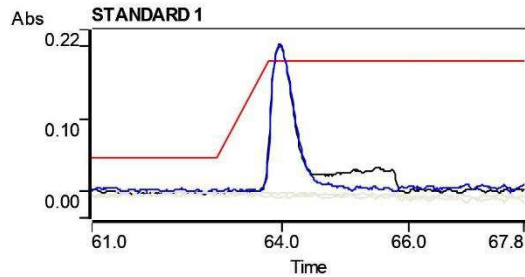
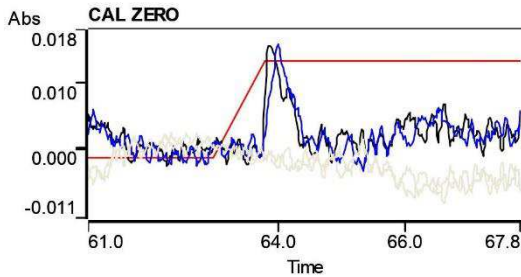
SpectraAA Report.

9:31 AM 3/10/2020

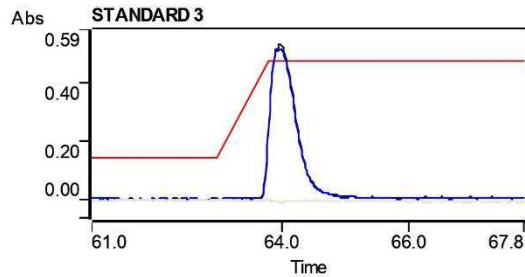
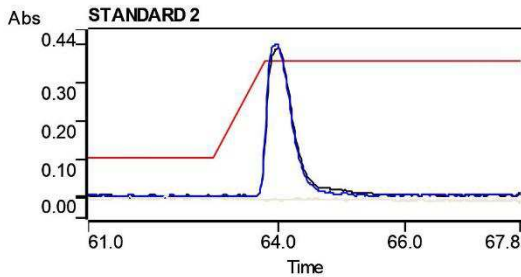
Page 2 of 11

Step	Temp (C)	Time (s)	Flow (L/min)	Gas Type	Read	Signal Storage
1	85	5.0	0.3	Normal	No	No
2	95	40.0	0.3	Normal	No	No
3	120	10.0	0.3	Normal	No	No
4	1000	5.0	0.3	Normal	No	No
5	1000	1.0	0.3	Normal	No	No
6	1000	2.0	0.0	Normal	No	Yes
7	2500	0.8	0.0	Normal	Yes	Yes
8	2500	2.0	0.0	Normal	Yes	Yes
9	2500	2.0	0.3	Normal	No	Yes

Sample ID	Conc ug/L	%RSD	SD	Mean Abs	BG Abs
CAL ZERO	0.00	1.0	0.0002	0.0157	0.0013
Readings					
	0.0155	0.0158	12/5/2019	1:04:38 PM	
STANDARD 1	20.00	1.1	0.0019	0.1829	0.0000
Readings					
	0.1816	0.1843	12/5/2019	1:07:56 PM	



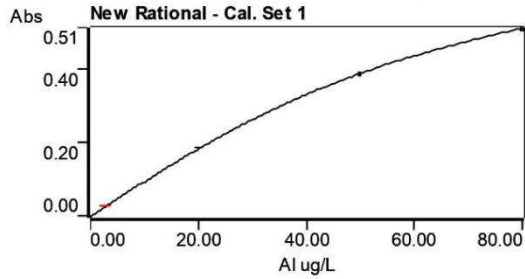
STANDARD 2	50.00	1.8	0.0068	0.3780	-0.0018
Readings					
	0.3732	0.3829	12/5/2019	1:11:12 PM	
STANDARD 3	80.00	2.3	0.0115	0.5073	0.0003
Readings					
	0.5154	0.4991	12/5/2019	1:14:30 PM	



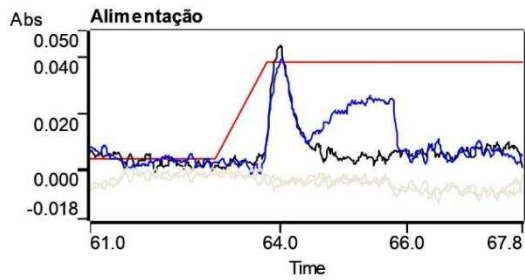
Curve Fit = New Rational  
 Characteristic Conc = 0.48 ug/L  
 r = 1.0000  
 Calculated Conc = 1.70 20.31 48.91 80.96  
 Residuals = -1.70 -0.31 1.09 -0.96

Conc = A

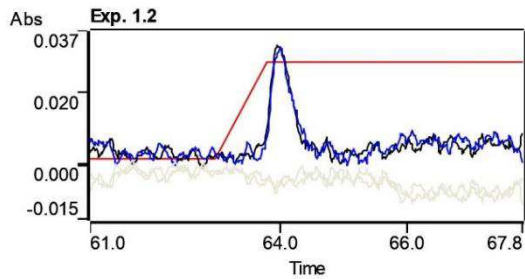
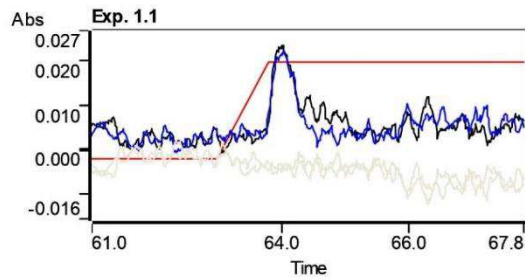
$$(-0.01469 \times A \times A + 0.00168 \times A + 0.00919)$$



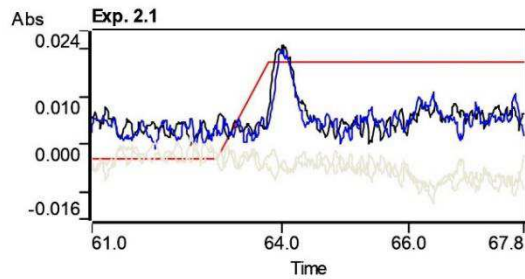
Sample ID	Conc ug/L	%RSD	SD	Mean Abs	BG Abs
Alimentação	2.81	13.0	0.0034	0.0259	-0.0014
Readings					
	0.0283	0.0235	12/5/2019	1:17:48 PM	
Exp. 1.1	0.77	12.7	0.0009	0.0071	-0.0011
Readings					
	0.0077	0.0064	12/5/2019	1:21:04 PM	



Exp. 1.2	1.83	2.6	0.0004	0.0169	-0.0017
Readings					
	0.0172	0.0166	12/5/2019	1:24:20 PM	
Exp. 2.1	0.47	17.0	0.0007	0.0043	-0.0020
Readings					
	0.0049	0.0038	12/5/2019	1:27:38 PM	



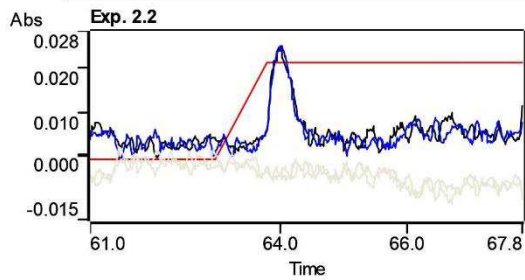
Exp. 2.2	0.99	1.3	0.0001	0.0091	-0.0017
Readings					
	0.0092	0.0091	12/5/2019	1:30:54 PM	
Exp. 3.1	1.98	1.9	0.0003	0.0183	-0.0011
Readings					
	0.0185	0.0180	12/5/2019	1:34:12 PM	



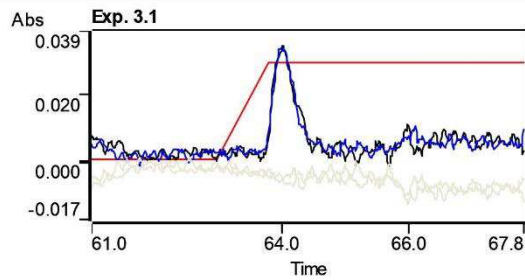
SpectraAA Report.

9:31 AM 3/10/2020

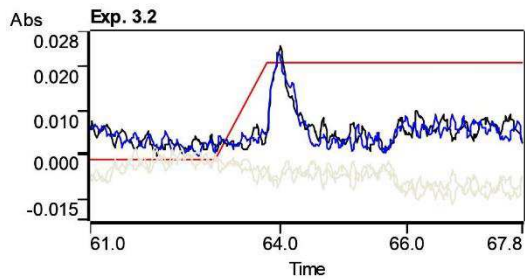
Page 4 of 11



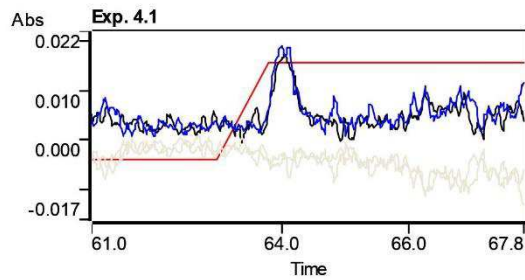
Sample ID	Conc ug/L
Exp. 3.2	0.87
Readings	0.0087
Exp. 4.1	0.27
Readings	0.0019



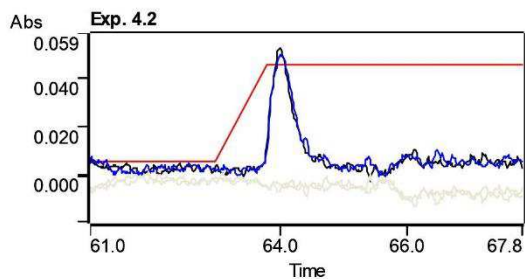
%RSD	SD	Mean Abs	BG Abs
12.4	0.0010	0.0080	-0.0022
0.0073	12/5/2019	1:37:28 PM	
35.6	0.0009	0.0025	-0.0014
0.0031	12/5/2019	1:40:46 PM	



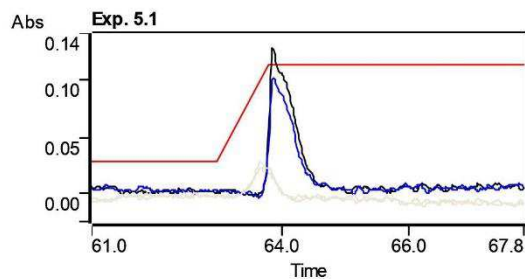
Exp. 4.2	3.81
Readings	0.0365
Exp. 5.1	10.71
Readings	0.1115



5.0	0.0017	0.0352	-0.0011
0.0340	12/5/2019	1:44:02 PM	
18.4	0.0182	0.0987	0.0246
0.0858	12/5/2019	1:47:18 PM	



CAL ZERO	0.00
Readings	0.0226
Reslope	50.00
Readings	0.3851

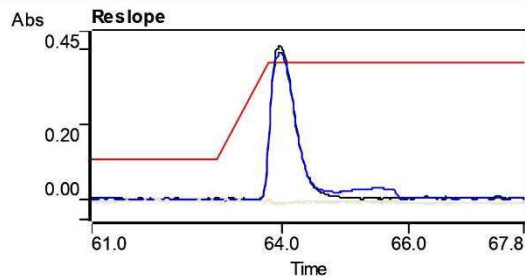
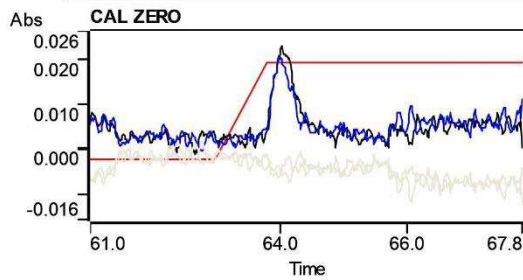


6.7	0.0014	0.0215	-0.0007
0.0205	12/5/2019	1:50:36 PM	
3.1	0.0117	0.3768	0.0027
0.3686	12/5/2019	1:53:54 PM	

SpectraAA Report.

9:31 AM 3/10/2020

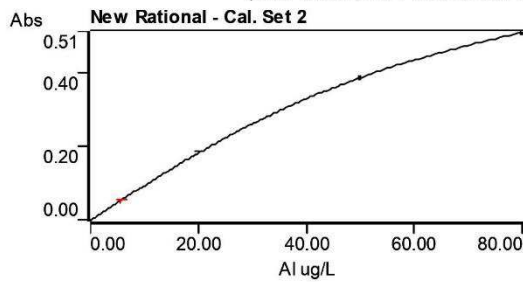
Page 5 of 11



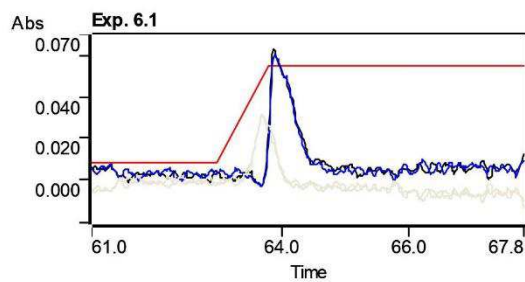
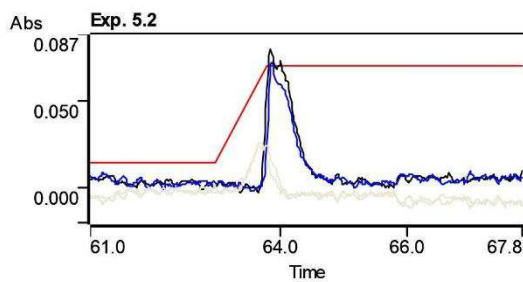
Curve Fit = New Rational  
 Characteristic Conc = 0.48 ug/L  
 r = 1.0000  
 Calculated Conc = 2.35 20.40 49.14 81.33  
 Residuals = -2.35 -0.40 0.86 -1.33

Conc = A

$$(-0.01469 \times A \times A + 0.00168 \times A + 0.00919)$$

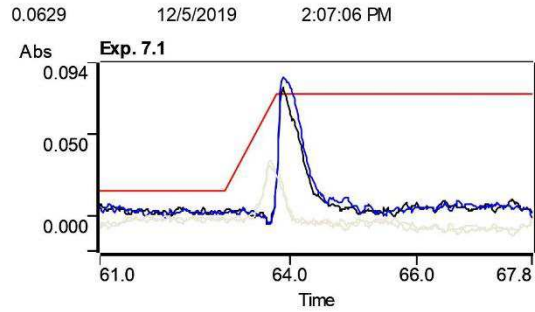
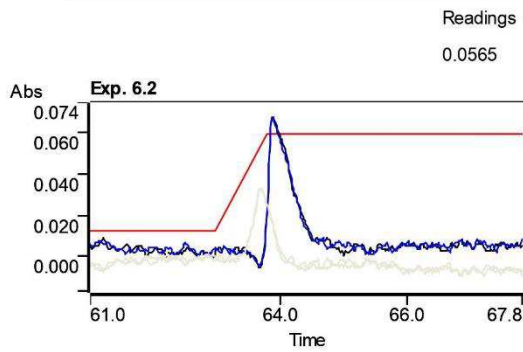


Sample ID	Conc ug/L	%RSD	SD	Mean Abs	BG Abs
Exp. 5.2	5.79	10.0	0.0053	0.0532	0.0255
	Readings				
	0.0570	0.0495	12/5/2019	1:57:10 PM	
Exp. 6.1	4.32	4.6	0.0018	0.0398	0.0312
	Readings				
	0.0410	0.0385	12/5/2019	2:00:28 PM	



Exp. 6.2	4.89	0.5	0.0002	0.0450	0.0331
	Readings				
	0.0448	0.0451	12/5/2019	2:03:46 PM	
Exp. 7.1	6.49	7.6	0.0046	0.0597	0.0330





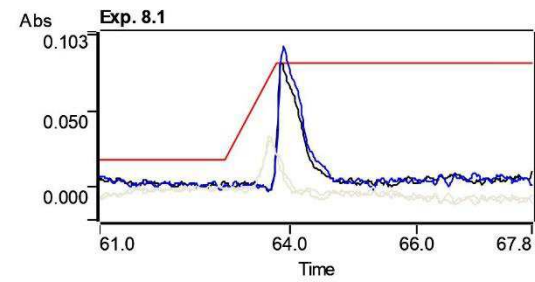
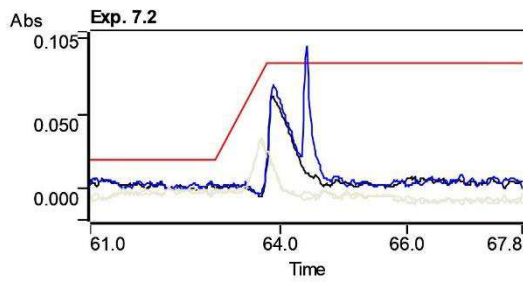
Exp. 7.2 6.12  
Readings  
0.0401

Exp. 8.1 7.10  
Readings  
0.0600

40.7 0.0229 0.0563 0.0329

0.0725 12/5/2019 2:10:24 PM

11.6 0.0076 0.0653 0.0328



Exp. 8.2 5.73  
Readings  
0.0569

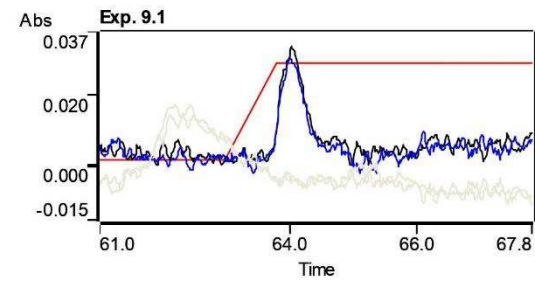
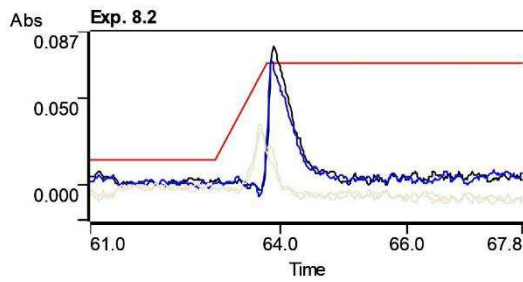
Exp. 9.1 1.08  
Readings  
0.0115

0.0707 12/5/2019 2:13:44 PM

11.2 0.0059 0.0527 0.0333

0.0485 12/5/2019 2:17:06 PM

23.5 0.0023 0.0099 0.0084



Exp. 9.2 3.53  
Readings  
0.0304

Exp. 10.1 4.94  
Readings  
0.0465

0.0082 12/5/2019 2:20:28 PM

8.9 0.0029 0.0324 0.0015

0.0345 12/5/2019 2:23:48 PM

3.3 0.0015 0.0455 0.0057

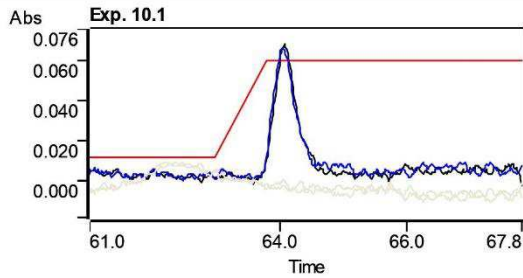
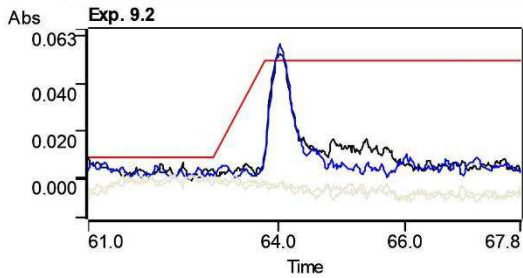
0.0444 12/5/2019 2:27:08 PM



**SpectrAA Report.**

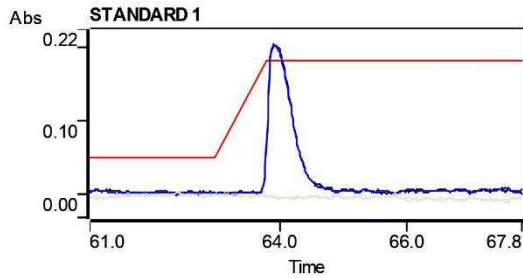
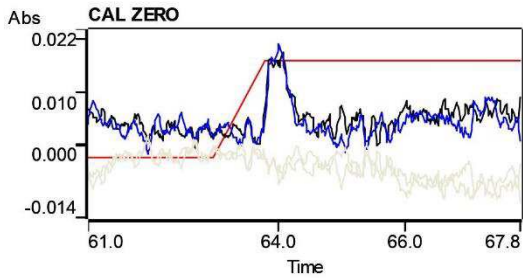
9:31 AM 3/10/2020

Page 7 of 11



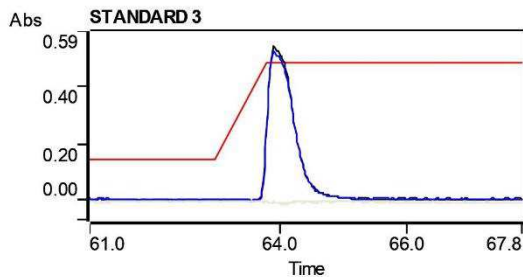
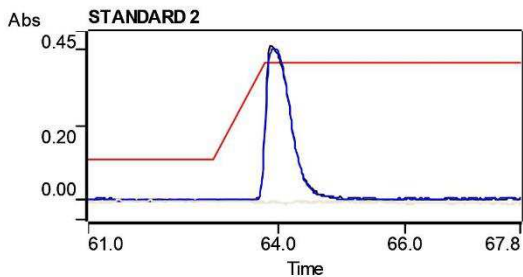
Sample ID	Conc ug/L
CAL ZERO	0.00
Readings	0.0175
STANDARD 1	20.00
Readings	0.1817

%RSD	SD	Mean Abs	BG Abs
5.7	0.0010	0.0183	-0.0001
		0.0190	0.1847
		12/5/2019	12/5/2019
		2:30:26 PM	2:33:44 PM



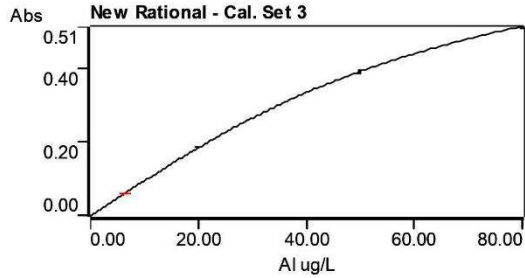
STANDARD 2	Conc
STANDARD 2	50.00
Readings	0.3888
STANDARD 3	80.00
Readings	0.5181

%RSD	SD	Mean Abs	BG Abs
1.4	0.0054	0.3850	0.0004
		0.3812	0.5016
		12/5/2019	12/5/2019
		2:37:02 PM	2:40:20 PM

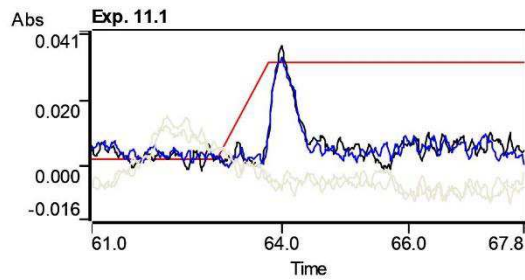
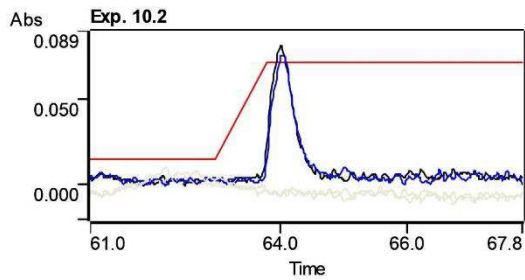


Curve Fit = New Rational  
 Characteristic Conc = 0.48 ug/L  
 r = 1.0000  
 Calculated Conc = 1.98 20.15 49.47 80.49  
 Residuals = -1.98 -0.15 0.53 -0.49  
 Conc = A

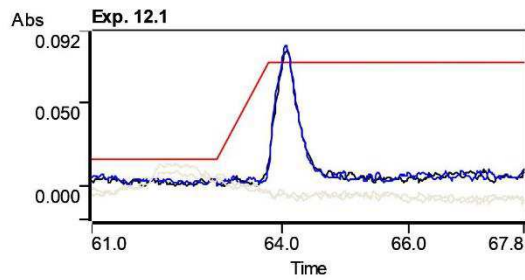
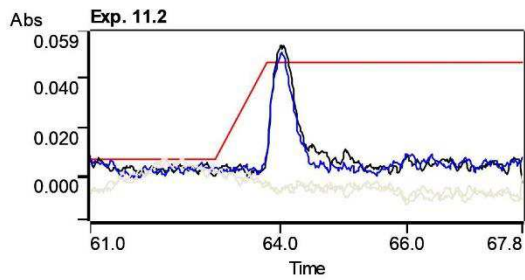
$$(-0.01561 \times A \times A + 0.00238 \times A + 0.00918)$$



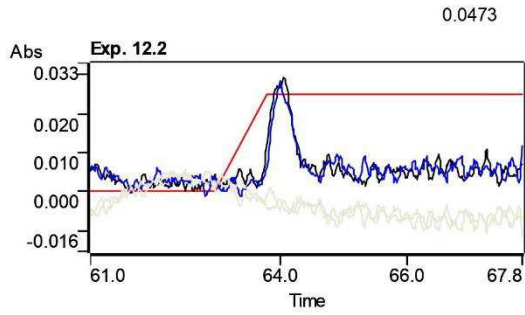
Sample ID	Conc ug/L	%RSD	SD	Mean Abs	BG Abs
Exp. 10.2	6.38	6.5	0.0039	0.0592	0.0033
Readings					
	0.0619	0.0564	12/5/2019	2:43:38 PM	
Exp. 11.1	1.75	15.2	0.0024	0.0161	0.0055
Readings					
	0.0178	0.0144	12/5/2019	2:46:58 PM	



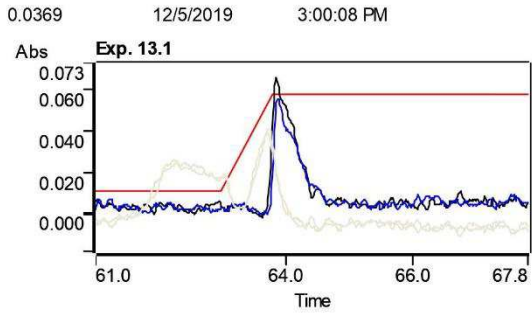
Exp. 11.2	3.55	5.2	0.0017	0.0329	0.0034
Readings					
	0.0341	0.0316	12/5/2019	2:50:16 PM	
Exp. 12.1	6.79	2.8	0.0018	0.0629	0.0058
Readings					
	0.0617	0.0642	12/5/2019	2:53:34 PM	



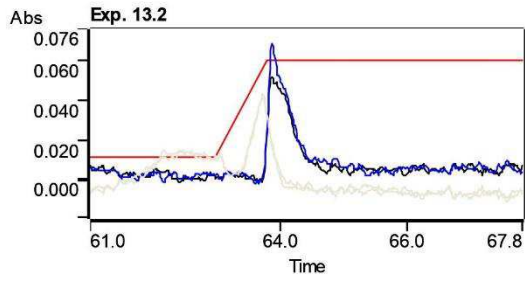
Exp. 12.2	1.12	5.5	0.0006	0.0103	0.0033
Readings					
	0.0107	0.0099	12/5/2019	2:56:50 PM	
Exp. 13.1	4.55	17.4	0.0073	0.0421	0.0400
Readings					



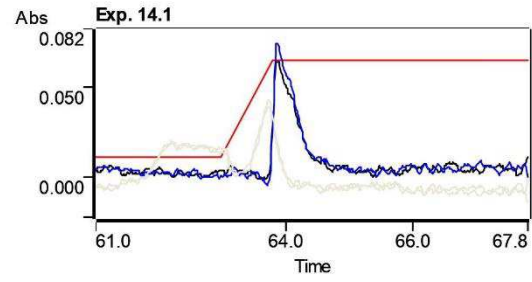
Exp. 12.2 0.0473  
 Readings 4.49  
 Exp. 14.1 0.0334  
 Readings 5.46  
 0.0457



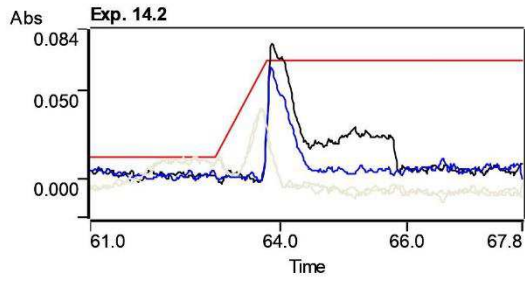
Exp. 13.1 0.0369 12/5/2019 3:00:08 PM  
 27.7 0.0115 0.0415 0.0422  
 0.0496 12/5/2019 3:03:24 PM  
 13.6 0.0069 0.0506 0.0407  
 0.0555 12/5/2019 3:06:42 PM



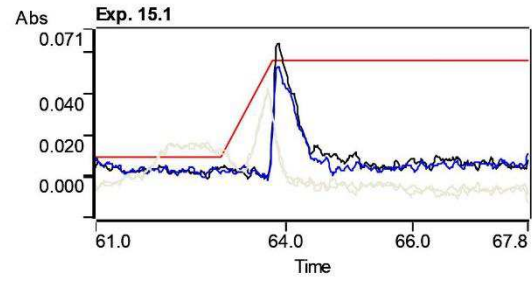
Exp. 13.2 0.0496  
 Readings 5.48  
 Exp. 15.1 0.0572  
 Readings 4.30  
 0.0453



Exp. 14.1 0.0555  
 18.0 0.0091 0.0508 0.0393  
 0.0443 12/5/2019 3:10:00 PM  
 19.6 0.0078 0.0398 0.0409  
 0.0343 12/5/2019 3:13:16 PM



Exp. 14.2 0.0443  
 CAL ZERO 0.00  
 Readings 0.0229  
 Reslope 50.00  
 Readings 0.4116

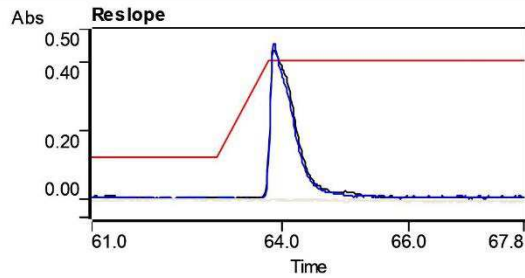
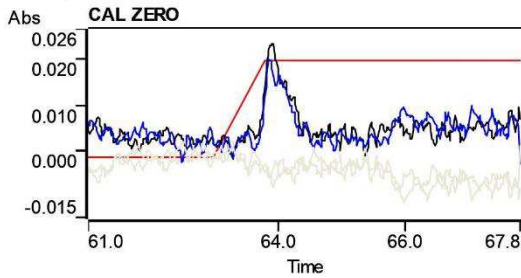


Exp. 15.1 0.0343  
 10.3 0.0022 0.0214 0.0015  
 0.0198 12/5/2019 3:16:34 PM  
 3.2 0.0135 0.4211 -0.0013  
 0.4307 12/5/2019 3:19:50 PM

SpectraAA Report.

9:31 AM 3/10/2020

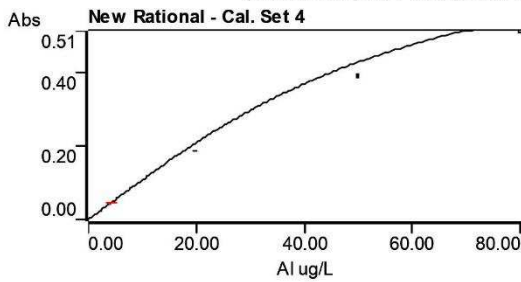
Page 10 of 11



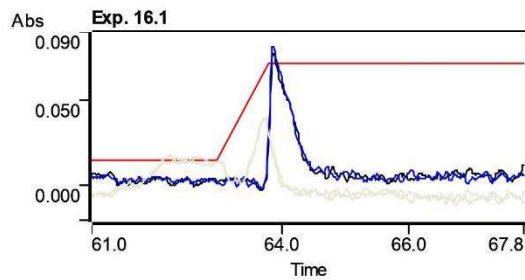
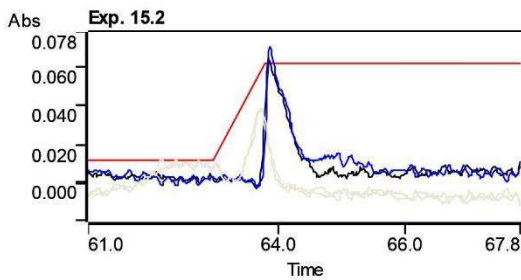
Curve Fit = New Rational  
 Characteristic Conc = 0.42 ug/L  
 r = 1.0000  
 Calculated Conc = 2.02 17.57 43.14 70.19  
 Residuals = -2.02 2.43 6.86 9.81

Conc = A

$$(-0.01561 \times A \times A + 0.00238 \times A + 0.00918)$$



Sample ID	Conc ug/L	%RSD	SD	Mean Abs	BG Abs
Exp. 15.2	4.31	8.5	0.0039	0.0458	0.0364
	Readings				
	0.0430	0.0485	12/5/2019	3:23:08 PM	
Exp. 16.1	5.38	4.9	0.0028	0.0571	0.0374
	Readings				
	0.0551	0.0591	12/5/2019	3:26:24 PM	

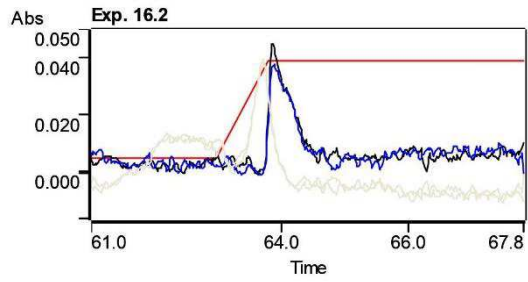


Exp. 16.2	1.83	26.4	0.0051	0.0194	0.0369
	Readings				
	0.0230	0.0158	12/5/2019	3:29:42 PM	

SpectrAA Report.

9:31 AM 3/10/2020

Page 11 of 11



## SpectrAA Report.

9:34 AM 3/10/2020

Page 1 of 11

Analyst Tereziana  
Date Started 3:55 PM 12/4/2019  
Worksheet Ni\_Reator Eletroquímico  
Comment  
Methods Ni  
Computer name LABDES\_ABS  
Serial Number:

## Method: Ni (Furnace)

Element - Matrix: Ni -  
Instrument Type: Furnace  
Conc. Units: ug/L

Sampling Mode: AutoMix  
Calibration Mode: Concentration  
Measurement Mode: Peak Height  
Replicates Standard: 2  
Replicates Sample: 2

Expansion Factor: 1.0  
Minimum Reading: Disabled  
Smoothing: 7 point  
Conc. Dec. Places: 2

Wavelength: 232.0 nm  
Slit Width: 0.2 nm  
Gain: 64 %  
Lamp Current: 10.0 mA  
Lamp Position: 4  
Background Correction: BC On

STANDARD 1: 50.00 ug/L  
STANDARD 2: 100.00 ug/L  
STANDARD 3: 150.00 ug/L  
Reslope Rate: 10  
Reslope Standard No.: 2  
Reslope Lower Limit: 75.0 %  
Reslope Upper Limit: 125.0 %  
Recalibration Rate: 20  
Calibration Algorithm: New Rational  
Cal. Lower Limit: 20.0 %  
Cal. Upper Limit: 150.0 %

Workhead Height: 0.0 mm  
Total Volume: 15 uL  
Sample Volume: 10 uL  
Vol. Reduction Factor: 2  
Bulk Conc.: 100.00 ug/L  
Bulk Vial No.: 51  
Makeup Vial No.: 52  
Sample No. of Injections: 1  
Sample Last Dry Step: 1



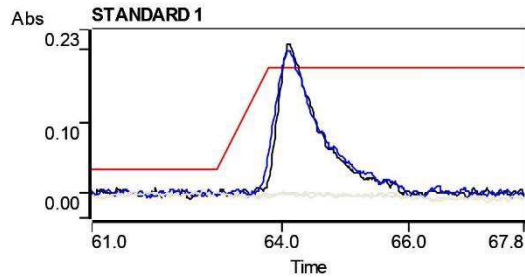
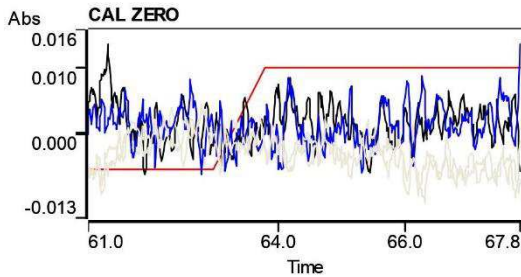
SpectraAA Report.

9:34 AM 3/10/2020

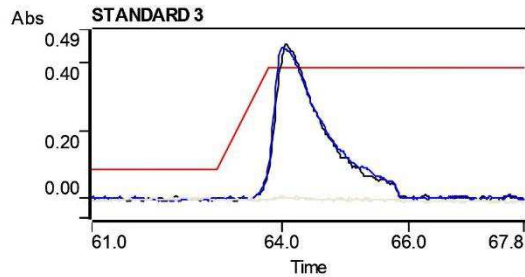
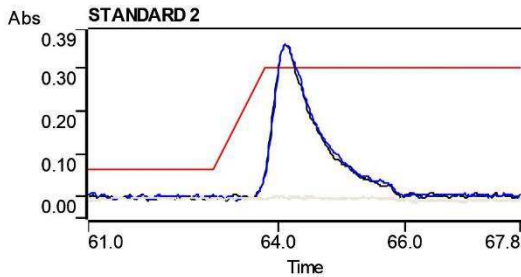
Page 2 of 11

Step	Temp (C)	Time (s)	Flow (L/min)	Gas Type	Read	Signal Storage
1	85	5.0	0.3	Normal	No	No
2	95	40.0	0.3	Normal	No	No
3	120	10.0	0.3	Normal	No	No
4	800	5.0	0.3	Normal	No	No
5	800	1.0	0.3	Normal	No	No
6	800	2.0	0.0	Normal	No	Yes
7	2400	0.8	0.0	Normal	Yes	Yes
8	2400	2.0	0.0	Normal	Yes	Yes
9	2400	2.0	0.3	Normal	No	Yes

Sample ID	Conc ug/L	%RSD	SD	Mean Abs	BG Abs
CAL ZERO	0.00	1.3	0.0001	0.0084	0.0024
Readings					
	0.0085	0.0084	12/4/2019	4:20:06 PM	
STANDARD 1	50.00	3.4	0.0066	0.1928	0.0007
Readings					
	0.1975	0.1881	12/4/2019	4:23:22 PM	



STANDARD 2	100.00	0.3	0.0009	0.3411	0.0011
Readings					
	0.3417	0.3404	12/4/2019	4:26:40 PM	
STANDARD 3	150.00	1.5	0.0063	0.4356	0.0037
Readings					
	0.4401	0.4312	12/4/2019	4:29:56 PM	



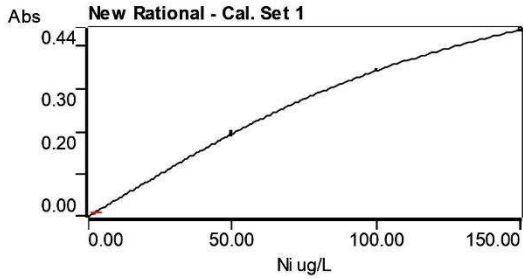
Curve Fit = New Rational  
 Characteristic Conc = 1.14 ug/L  
 r = 1.0000  
 Calculated Conc = 2.18 49.95 100.17 149.86  
 Residuals = -2.18 0.05 -0.17 0.14  
 Conc = A

SpectraAA Report.

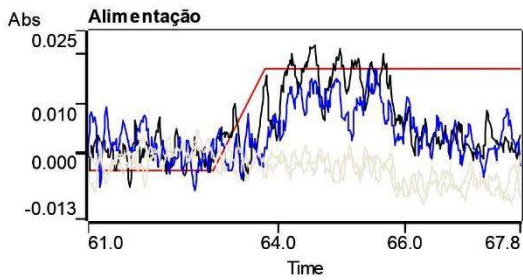
9:34 AM 3/10/2020

Page 3 of 11

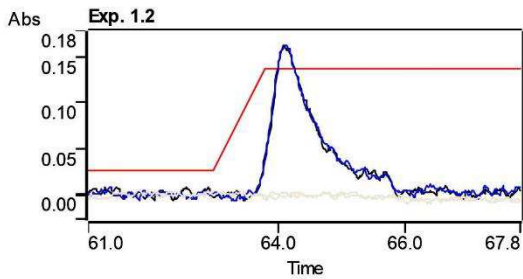
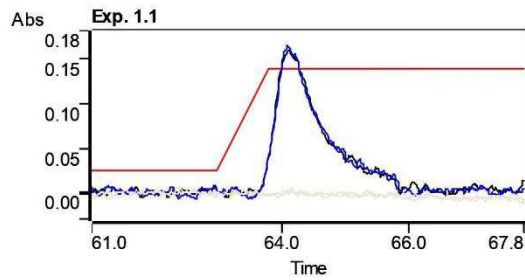
$$(-0.00906 \times A \times A + 0.00177 \times A + 0.00385)$$



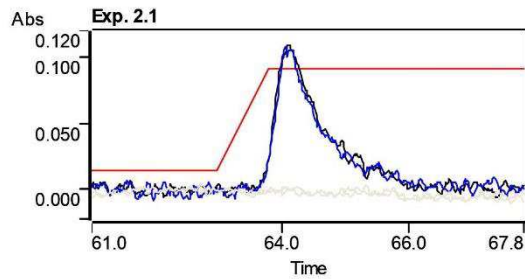
Sample ID	Conc ug/L	%RSD	SD	Mean Abs	BG Abs
Alimentação	2.76	29.8	0.0032	0.0107	-0.0009
Readings					
	0.0129	0.0084		12/4/2019	4:33:12 PM
Exp. 1.1	39.01	2.6	0.0040	0.1527	0.0002
Readings					
	0.1499	0.1555		12/4/2019	4:36:28 PM



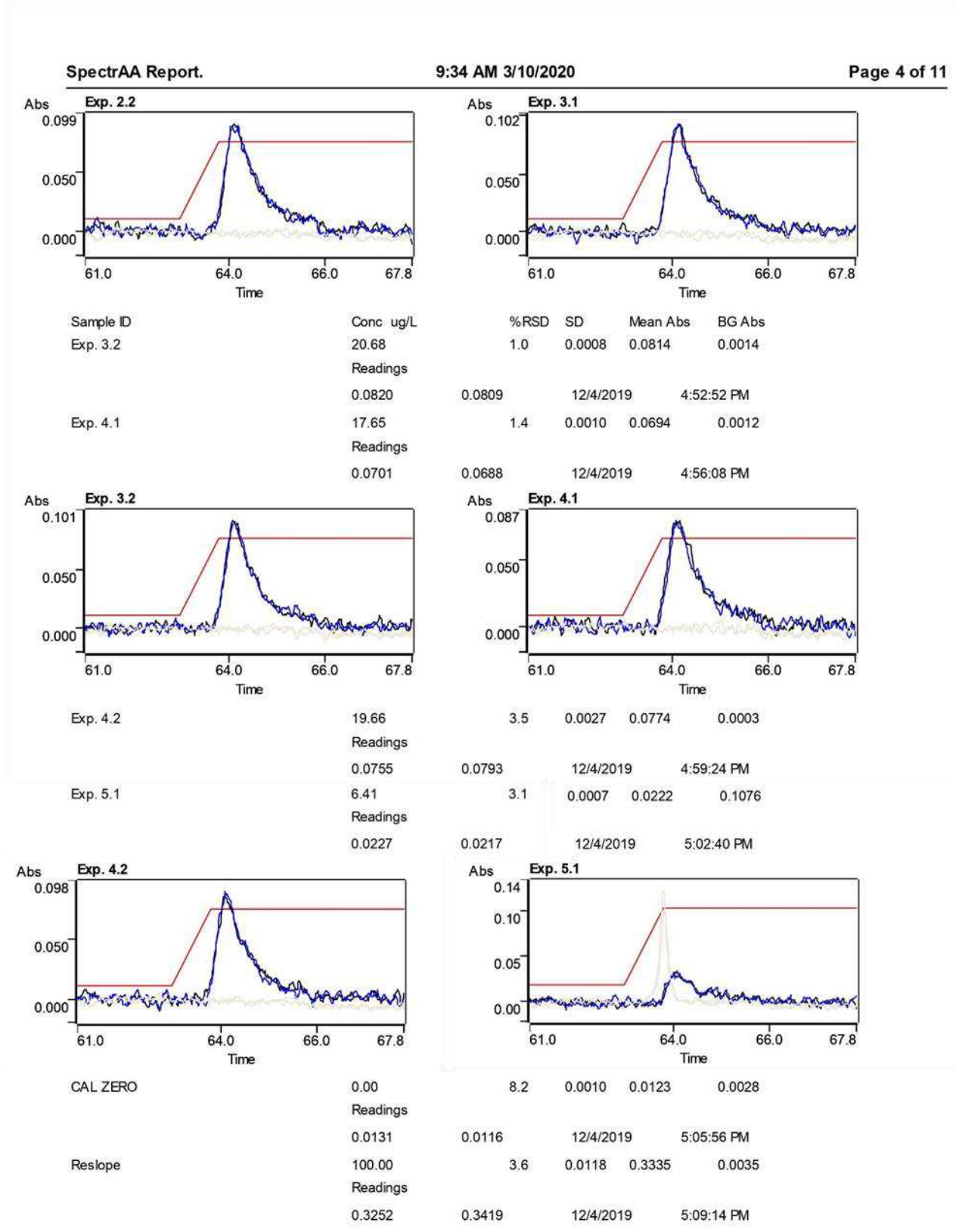
Exp. 1.2	38.92	0.2	0.0003	0.1523	0.0003
Readings					
	0.1521	0.1526		12/4/2019	4:39:46 PM
Exp. 2.1	25.14	1.3	0.0013	0.0991	0.0004
Readings					
	0.1000	0.0982		12/4/2019	4:43:02 PM



Exp. 2.2	20.32	0.6	0.0005	0.0800	-0.0001
Readings					
	0.0804	0.0797		12/4/2019	4:46:20 PM
Exp. 3.1	21.18	0.3	0.0003	0.0834	0.0002
Readings					
	0.0832	0.0836		12/4/2019	4:49:36 PM



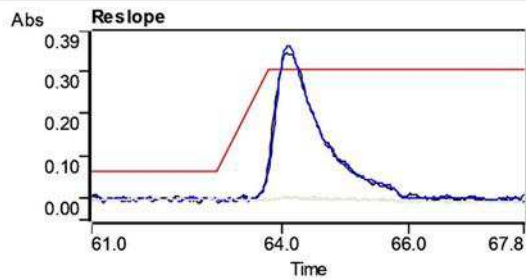
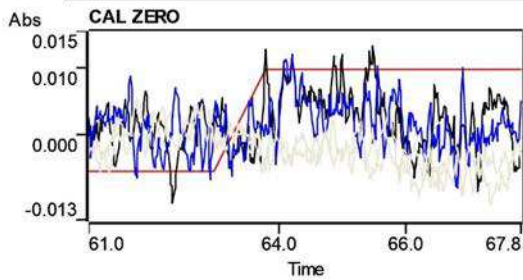




SpectrAA Report.

9:34 AM 3/10/2020

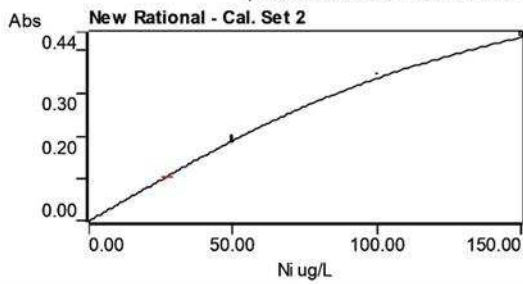
Page 5 of 11



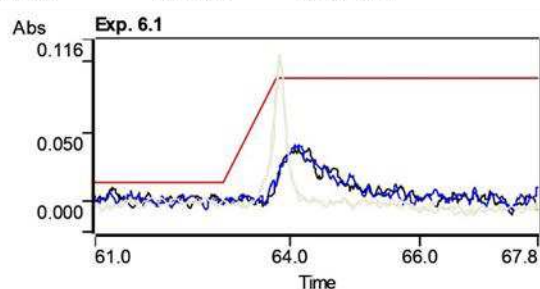
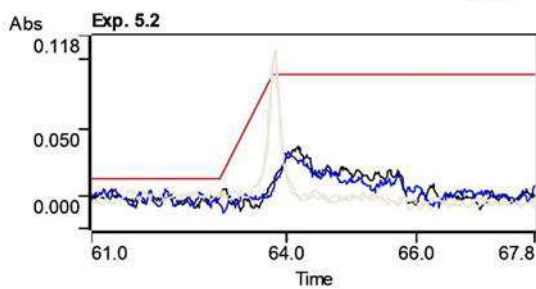
Curve Fit = New Rational  
 Characteristic Conc = 1.18 ug/L  
 r = 1.0000  
 Calculated Conc = 3.29 51.57 103.42 154.72  
 Residuals = -3.29 -1.57 -3.42 -4.72

Conc = A

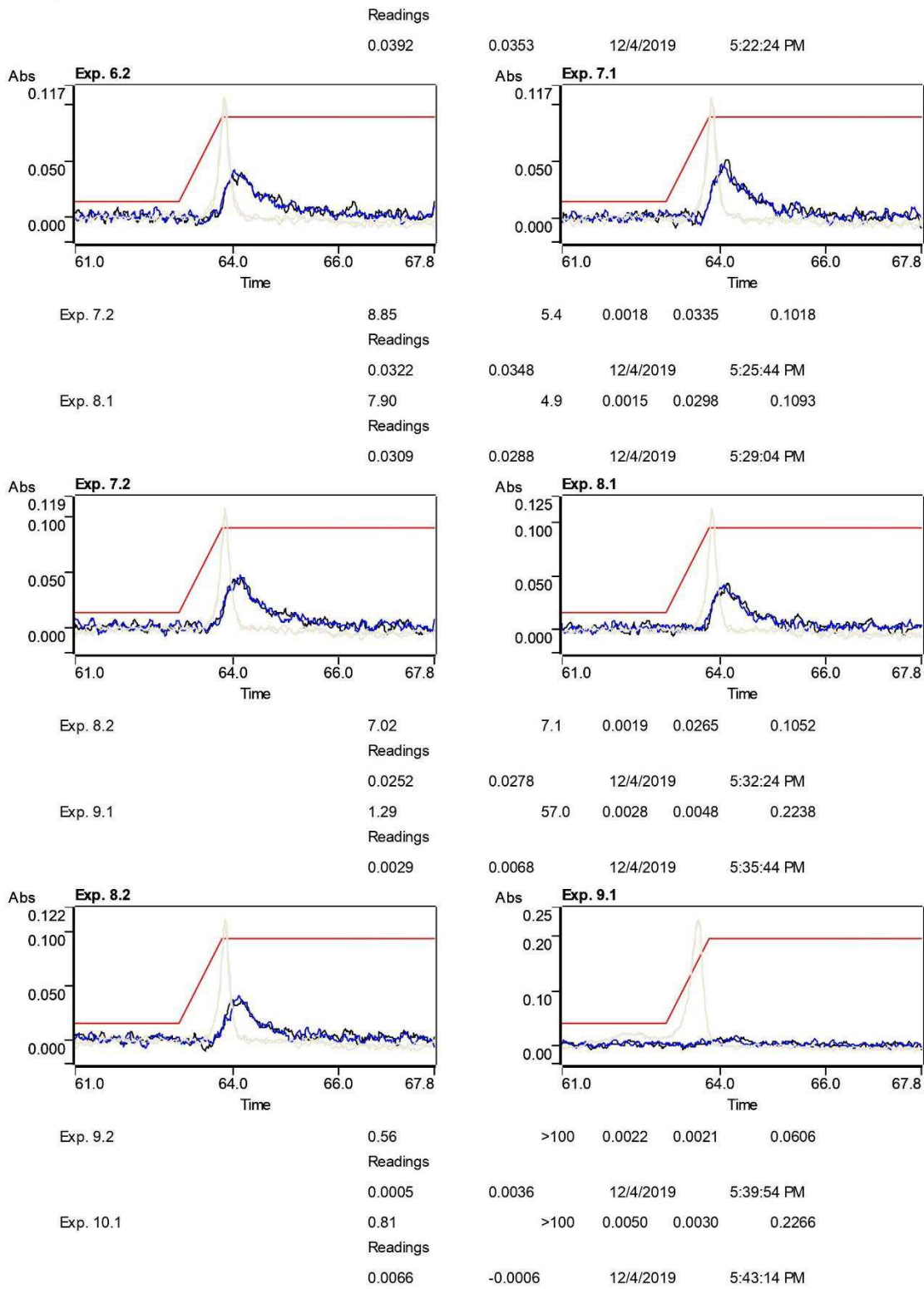
$$(-0.00906 \times A \times A + 0.00177 \times A + 0.00385)$$



Sample ID	Conc ug/L	%RSD	SD	Mean Abs	BG Abs
Exp. 5.2	7.23	8.2	0.0022	0.0273	0.1017
	Readings				
	0.0289	0.0257	12/4/2019	5:12:30 PM	
Exp. 6.1	7.07	6.9	0.0018	0.0267	0.0992
	Readings				
	0.0254	0.0280	12/4/2019	5:15:48 PM	



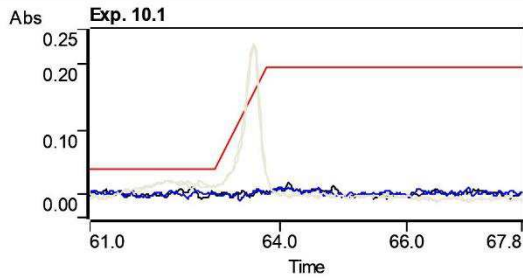
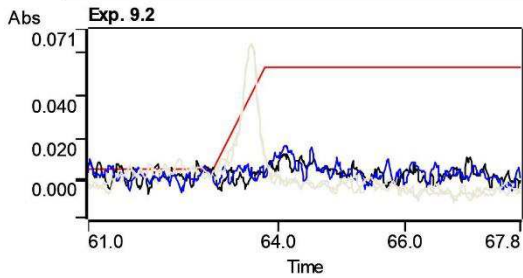
Exp. 6.2	7.39	6.1	0.0017	0.0279	0.1021
	Readings				
	0.0267	0.0291	12/4/2019	5:19:06 PM	
Exp. 7.1	9.84	7.5	0.0028	0.0372	0.1015



SpectraAA Report.

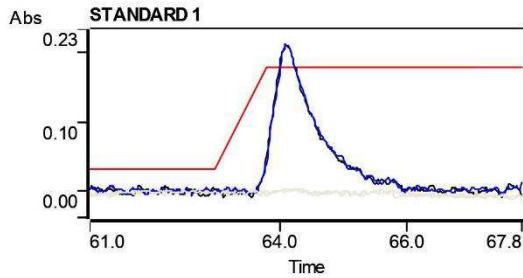
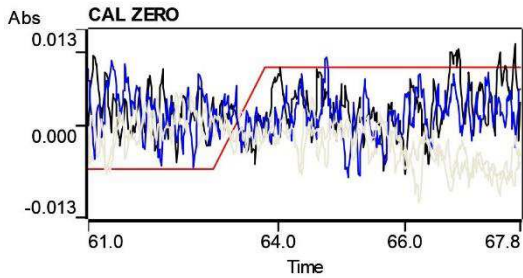
9:34 AM 3/10/2020

Page 7 of 11



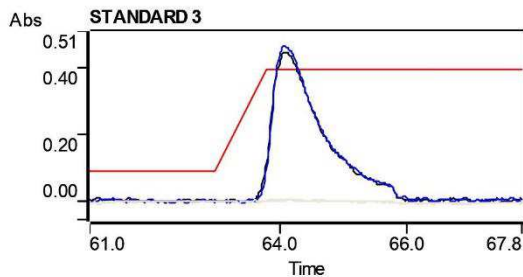
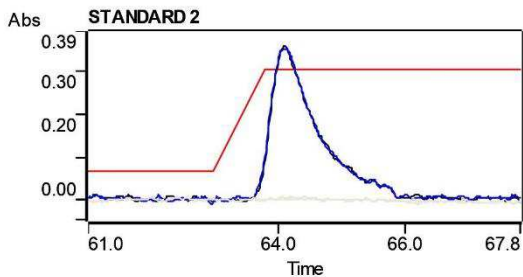
Sample ID	Conc ug/L	Readings
CAL ZERO	0.00	0.0079
STANDARD 1	50.00	0.1990

%RSD	SD	Mean Abs	BG Abs
10.5	0.0009	0.0085	0.0030
0.0091		12/4/2019 5:46:30 PM	
0.9	0.0018	0.2002	0.0017
0.2015		12/4/2019 5:49:48 PM	



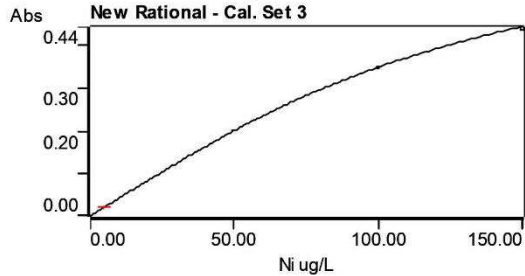
STANDARD 2	Conc	Readings
STANDARD 2	100.00	0.3472
STANDARD 3	150.00	0.4352

%RSD	SD	Mean Abs	BG Abs
1.1	0.0038	0.3444	0.0033
0.3417		12/4/2019 5:53:04 PM	
2.8	0.0124	0.4440	0.0032
0.4528		12/4/2019 5:56:22 PM	

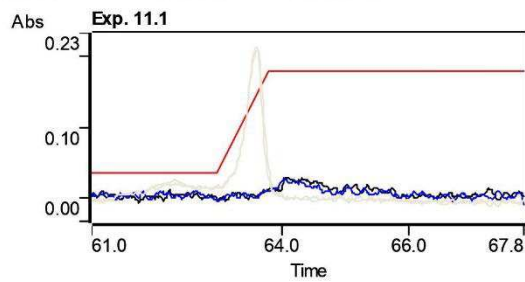
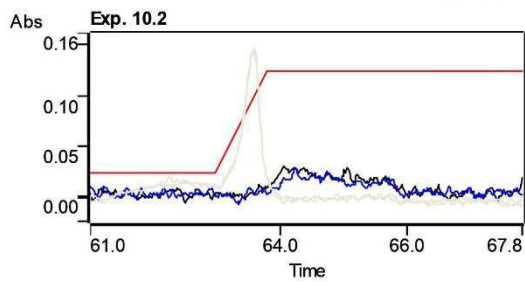


Curve Fit = New Rational  
 Characteristic Conc = 1.09 ug/L  
 r = 1.0000  
 Calculated Conc = 2.11 50.41 98.67 151.09  
 Residuals = -2.11 -0.41 1.33 -1.09  
 Conc = A

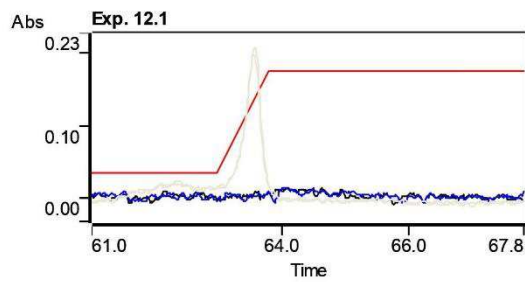
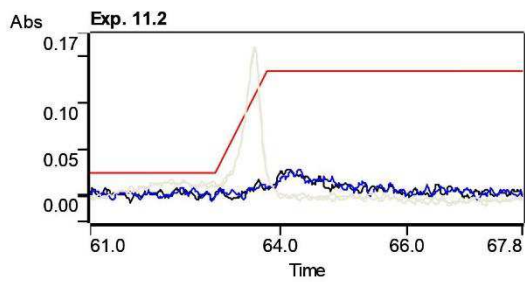
$$(-0.00910 \times A \times A + 0.00162 \times A + 0.00401)$$



Sample ID	Conc ug/L	%RSD	SD	Mean Abs	BG Abs
Exp. 10.2	4.92	7.1	0.0014	0.0199	0.1402
Readings					
	0.0209	0.0189	12/4/2019	5:59:40 PM	
Exp. 11.1	5.02	1.4	0.0003	0.0203	0.2060
Readings					
	0.0205	0.0201	12/4/2019	6:02:58 PM	

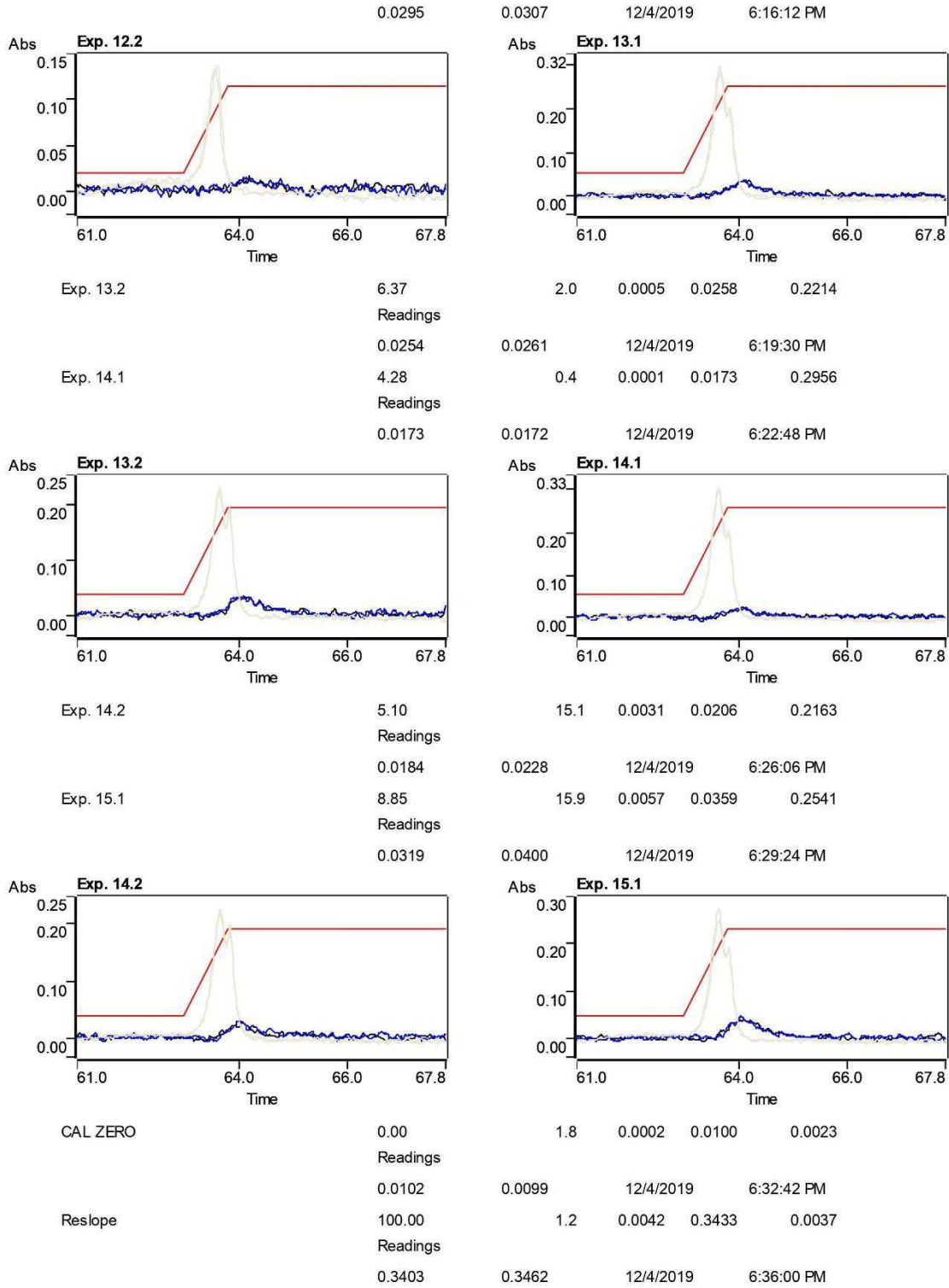


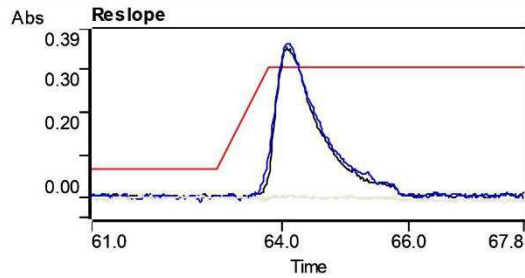
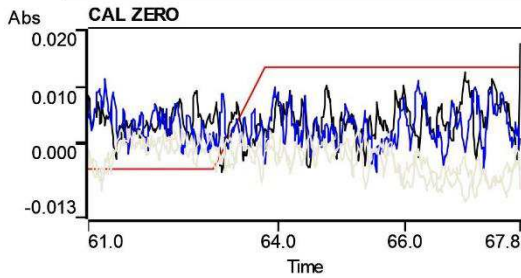
Exp. 11.2	4.88	1.7	0.0003	0.0197	0.1530
Readings					
	0.0195	0.0200	12/4/2019	6:06:16 PM	
Exp. 12.1	1.86	9.4	0.0007	0.0075	0.1979
Readings					
	0.0070	0.0080	12/4/2019	6:09:34 PM	



Exp. 12.2	1.88	11.9	0.0009	0.0076	0.1300
Readings					
	0.0082	0.0069	12/4/2019	6:12:52 PM	
Exp. 13.1	7.42	2.8	0.0008	0.0301	0.2872
Readings					



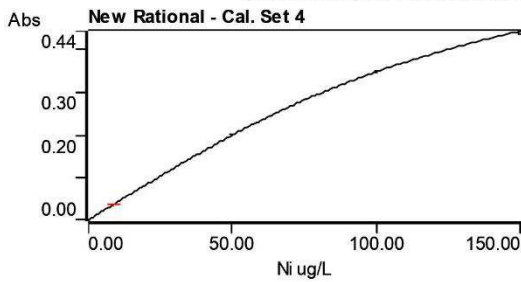




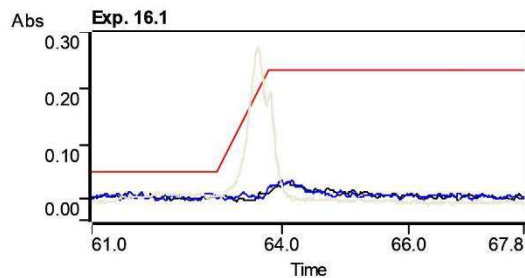
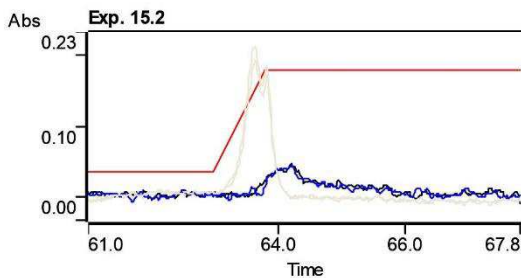
Curve Fit = New Rational  
 Characteristic Conc = 1.10 ug/L  
 r = 1.0000  
 Calculated Conc = 2.50 50.66 99.15 151.84  
 Residuals = -2.50 -0.66 0.85 -1.84

Conc = A

$$(-0.00910 \times A \times A + 0.00162 \times A + 0.00401)$$



Sample ID	Conc ug/L	%RSD	SD	Mean Abs	BG Abs
Exp. 15.2	8.91	2.7	0.0010	0.0360	0.1997
	Readings				
	0.0367	0.0353	12/4/2019	6:39:18 PM	
Exp. 16.1	5.50	8.0	0.0018	0.0221	0.2687
	Readings				
	0.0209	0.0234	12/4/2019	6:42:36 PM	



Exp. 16.2	6.04	4.5	0.0011	0.0243	0.2306
	Readings				
	0.0251	0.0235	12/4/2019	6:45:54 PM	

SpectrAA Report.

9:34 AM 3/10/2020

Page 11 of 11

