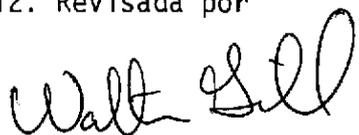
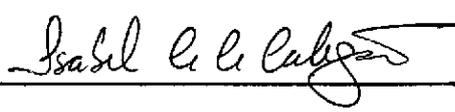


1. Publicação nº <i>INPE-4101-RPE/533</i>	2. Versão	3. Data <i>Dez. 1986</i>	5. Distribuição <input type="checkbox"/> Interna <input checked="" type="checkbox"/> Externa <input type="checkbox"/> Restrita
4. Origem <i>DEN</i>	Programa <i>SOLAR</i>		
6. Palavras chaves - selecionadas pelo(s) autor(es) <i>ENERGIA SOLAR PROCESSO DE OXIDAÇÃO ANÓDICA TRATAMENTO DE ÁGUA</i>			
7. C.D.U.: <i>628.192</i>			
8. Título <i>SISTEMA DE DESINFECÇÃO DE ÁGUA POR OXIDAÇÃO ANÓDICA MOVIDO POR ENERGIA SOLAR.</i>		10. Páginas: <i>22</i>	
		11. Última página: <i>15</i>	
9. Autoria <i>Isabel Cristina Coelho Calegão Jorgdieter Anhalt</i>		12. Revisada por  <i>Walter Gill</i>	
		13. Autorizada por  <i>Marco Antonio Raupp Diretor Geral</i>	
Assinatura responsável 			
14. Resumo/Notas <p><i>O processo de oxidação anódica é bem conhecido na literatura, e seu princípio é empregado na Alemanha como método de desinfecção de águas de resíduos hospitalares. O processo de inativação de bactérias é baseado na geração eletroquímica "in situ" de oxidantes fortes já presentes em sua forma reduzida na água, dispensando a utilização de substâncias adicionais, além de não deixar substâncias residuais outras que não o material orgânico oxidado. Tal método apresenta uma série de vantagens sobre os outros métodos físico-químicos existentes. Apresentam-se neste trabalho alguns resultados de estudos obtidos na literatura sobre o processo de oxidação anódica no tratamento de água, tendo por objetivo o desenvolvimento de um sistema para desinfecção de água baseado no processo em questão e movido eletricamente por energia solar.</i></p>			
15. Observações <i>Trabalho apresentado no II Congresso Latinoamericano de Transferência de Calor e Matéria (12 - 15 de maio de 1986, São Paulo, Brasil) e a ser apresentado no V Congresso Latinoamericano de Energia Solar (27 - 30 de outubro de 1986, Valparaíso, Chile).</i>			

ABSTRACT

The anodic oxidation process is well known in its principle and is used in Germany as a disinfection method for hospital waste water. The process is based on the in situ electrochemical generation of strong oxidants already present in their reduced form in the water, and dispenses with additional substances to be added to the water and further leaves no residual substances other than oxidized organic material. This method presents a variety of advantages over the others physico-chemical methods. This report concerns some results found in the literature about the anodic oxidation process in the treatment of water; and is the first step towards the objective of combining the process with solar photovoltaic cells.

• •

SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
LISTA DE FIGURAS	v
1 - INTRODUÇÃO	1
2 - ESTRUTURA BÁSICA DE UMA CÉLULA DE REAÇÃO PARA OXIDAÇÃO ANÓDICA	3
3 - ANÁLISE DO SISTEMA E OTIMIZAÇÃO ATRAVÉS DE EXPERIMENTOS	5
3.1 - Oxidação anódica com uma célula bipolar	6
3.2 - Parâmetros elétricos e eletroquímicos	7
3.3 - Parâmetros hidrodinâmicos	8
4 - CONCLUSÃO	11
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	15

• •
•

LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
1 - Esquema de uma célula eletroquímica	3
2 - Descrição da caixa preta de uma célula eletrolítica	6
3 - Célula eletrolítica bipolar	7
4 - Inativação de bactérias em função do pH da água	8
5 - Inativação de bactérias em função da temperatura da água.....	9
6 - Inativação de bactérias em função da condutividade da água ..	9
7 - Inativação de bactérias em função da dureza da água	9
8 - Inativação de bactérias em função do material dos eletrodos e de suas respectivas tensões	10
9 - Tempo de reação (T_R) em função do número de eletrodos (z) e da distância dos eletrodos (a)	11

1 - INTRODUÇÃO

Por problemas de higiene da água e do ar, aproximadamente 250.000.000 pessoas/ano adoecem nos países subdesenvolvidos em consequência do consumo de água poluída. Segundo levantamento efetuado por Stein (1977), cerca de 25.000 pacientes morrem diariamente por doenças, tais como: infecções oculares, febre tifóide, cólera, meningite, polio mielite e diversas infecções do aparelho digestivo.

A distribuição de água potável nos países tropicais e zonas rurais é insuficiente: cerca de 4,5 litros/dia por habitante. Assim, um grande número de pessoas nos países subdesenvolvidos consomem água em condições higiênicas não-satisfatórias. O problema primário é o tratamento da água.

O consumo de água nos países industrializados dobrou nos últimos 20 anos, e estimativas prevêem uma duplicação no ciclo de demanda nos próximos 10 a 15 anos. O crescimento do consumo de energia, o crescimento da indústria para a produção de alimentos otimizados e a melhoria da qualidade de vida provocaram um aumento do consumo de água desproporcional ao crescimento do número de habitantes. Diariamente, tem-se um ciclo de 10^9 m³ de água potável no mundo e, teoricamente, o consumo de água pode ser suprido até o ano 2000, mesmo se as reservas de águas subterrâneas diminuïrem, e quando as águas de superfïcies dos rios e lagos puderem ser utilizadas.

Infelizmente, o equilíbrio biológico dos rios e lagos está comprometido por águas de esgotos bastante poluídas, necessitando para a sua desinfecção de processos químicos bastante sofisticados, tais como: osmose, absorção com carvão ativo, extração de íons e floculação com sulfato de alumínio e de ferro.

A grande quantidade de bactérias oriundas de esgotos de hospitais, da agricultura e da canalização da comunidade não pode ser reduzida suficientemente pelos processos acima. Os processos de desinfecção modernos como ozonização e tratamento com radiação ultravioleta

garantem uma água de qualidade aceitável quando aplicados a águas quimicamente puras e com baixo conteúdo de bactérias.

O processo de cloração de água de abastecimento utilizado normalmente é seguro quando a concentração de bactérias é constante. Uma rápida variação na concentração de bactérias exige um aumento na dose de cloro, e uma demora na detecção dessa anormalidade pode permitir a entrada de bactérias pela rede de abastecimento. Além disso, uma alta concentração de cloro pode influenciar o sabor da água.

Processos oligodinâmicos, como a prateação, requerem um tempo de ação muito longo (mais de uma hora) e, portanto, a utilização de reservatórios de armazenamento. Constatou-se que este método também não é eficiente na virologia. Entre os especialistas do setor existe um esforço grande para o tratamento de águas de superfícies e esgotos. Para evitar uma catástrofe investe-se o que for necessário, não importando os custos envolvidos.

Pesquisas realizadas na área da medicina mostraram uma capacidade muito grande do mecanismo de defesa e limpeza biológica do organismo humano, sendo já conhecido os seus princípios básicos. Pela oxidação biológica pode ser modificada ou destruída a estrutura molecular das substâncias tóxicas endógenas e exógenas. Analogamente, as bactérias e outras substâncias tóxicas são inativadas.

Os fatores que influenciam a oxidação biológica são o oxigênio, enzimas respiratórias, substratos que contêm hidrogênio e alta temperatura. A destruição da estrutura molecular pela oxidação é explicada por Clark (1937), que diz que a reação de uma toxina bacteriológica com um receptor na superfície da célula é acompanhada pela subtração de elétrons.

Reis descobriu em 1951 e 1953 que a oxidação anódica também tem o efeito de inativação bacteriológica. Desse período até o presente, está em fase de desenvolvimento um sistema de oxidação baseado num processo eficiente de desinfecção, desodorização e melhoria do sa

bor da água. Além do tratamento da água, a oxidação anódica também pode destruir substâncias adicionadas à água pelo ar. Tal efeito é interessante na desodorização de gases de exaustão de carros, na indústria e fábricas químicas. Verificou-se que bactérias que causam infecções e são transmissíveis pelo ar podem ser destruídas pela oxidação anódica, bem como substâncias tóxicas que podem provocar o câncer são destruídas por oxidação anódica quando tratadas numa fase líquida. Entretanto, no uso higiênico o processo de oxidação anódica assume maior importância entre outros métodos físico-químicos, devido a sua eficiência termodinâmica.

2 - ESTRUTURA BÁSICA DE UMA CÉLULA DE REAÇÃO PARA OXIDAÇÃO ANÓDICA

Basicamente uma célula eletroquímica para a oxidação anódica é composta de dois eletrodos e de uma parede porosa entre os eletrodos (diafragma), de acordo com a Figura 1. O diafragma divide a célula em compartimentos anódico e catódico. Na interface do eletrodo-eletrólito a condução eletrônica muda para uma condução iônica. As reações nessa fase são determinadas pelos elétrons ou íons.

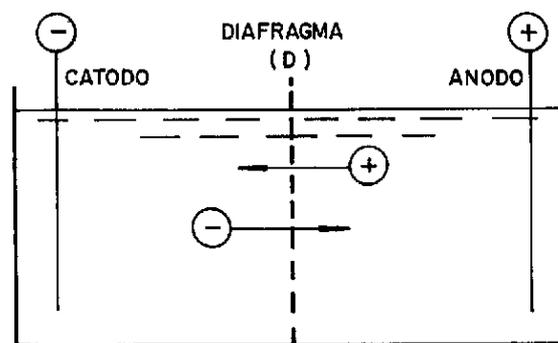
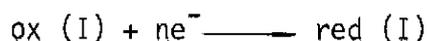


Fig. 1 - Esquema de uma célula eletroquímica.

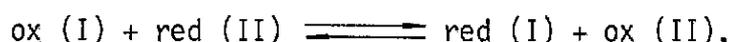
As reações químicas e os parâmetros específicos da reação eletroquímica podem ser calculados e descritos por um sistema de equações termodinâmicas, químicas e cinéticas. Escreve-se normalmente para a forma reduzida de uma reação redox (red) e para o oxidante (ox). Assim, tem-se a primeira equação de reação do eletrodo:



e uma segunda reação:



A reação total pode ser representada por:



A entalpia formulada por Helmholtz é função da energia livre de Gibbs e da entropia e é dada pela relação abaixo:

$$H = G + TS.$$

A variação da energia livre determina o processo de reação. A variação de energia livre ΔG de um mol de elétrons é calculada pela constante de Faraday e pela potência de galvanização entre as duas fases.

$$\Delta G_{1,2} = -F \cdot \Delta \phi_{1,2}.$$

Normalmente, da diferença de potencial ΔE calcula-se o número de elétrons na mudança de fase:

$$\Delta G = -nF \cdot \Delta E.$$

Numa definição correta do sentido da corrente, a energia livre da célula total aumenta quando está ligada a uma fonte de tensão auxiliar e trabalha como uma célula eletrolítica. Devido à alimentação pela energia elétrica auxiliar, o balanceamento da reação redox varia o potencial redox do líquido em questão, de acordo com a equação de Nernst:

$$E_{\text{redox}} = U_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(\text{ox})}{(\text{red})}.$$

Nesta equação, U_0 é o potencial de eletrodo padrão e R é a constante dos gases. A modificação do potencial redox determina o potencial oxidativo da célula. A Tabela 1 mostra alguns exemplos típicos de oxidação anódica.

TABELA 1
EXEMPLOS TÍPICOS DE OXIDAÇÃO ANÓDICA

COMPONENTES	EXEMPLO DE REAÇÕES
1. METAIS EM SOLUÇÃO	$Ag \rightarrow Ag^+ + e^-$
2. OXIDAÇÃO DE CÁTIONS	$Cu^+ \rightarrow Cu^{++} + e^-$
3. OXIDAÇÃO DE MOLÉCULAS NEUTRAS	$HO - \text{C}_6\text{H}_4 - OH \rightarrow O = \text{C}_6\text{H}_4 = O + 2H^+ + 2e^-$
4. OXIDAÇÃO DE ÂNIONS	$2 Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2 e^-$
5. ELETRÓLISE DE ÓXIDOS METÁLICOS	$Pb^{++} + 2H_2O \rightarrow PbO_2 + 4H^+ + 2e^-$

3 - ANÁLISE DO SISTEMA DE OTIMIZAÇÃO ATRAVÉS DE EXPERIMENTOS

Os processos de desinfecção de água por oxidação anódica descritos na literatura e patentes anteriores a 1972 não são adequados para uso prático, devido a altos investimentos e custos operacionais, com um tempo de reação grande e sem possibilidade de fluxo contínuo. Objetiva-se a otimização do processo de oxidação anódica introduzindo modificações no processo e na construção da célula as quais reduzem, conseqüentemente, o tempo de reação e o consumo de energia. Numa linguagem prática, a redução do tempo de reação de aproximadamente 20 minutos para cerca de 10 segundos representa um consumo de energia 5 vezes menor.

Considerando a célula eletrolítica como uma caixa preta com parâmetros químicos, elétricos, hidrodinâmicos e eletroquímicos (Figura 2), é possível determinar a relação entre a concentração de bactérias da água não-tratada (B_F) e a concentração de bactérias da água desinfetada (B_A).

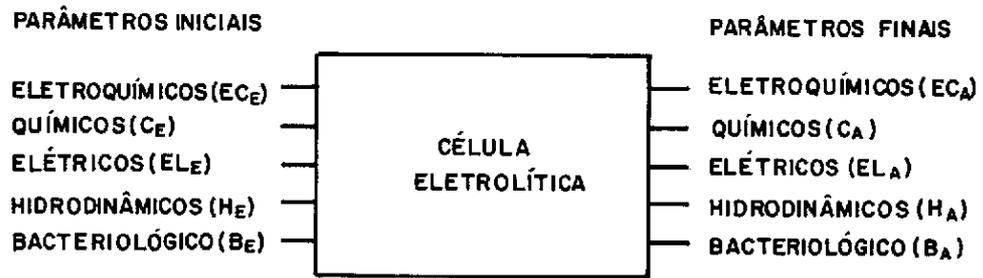


Fig. 2 - Descrição da caixa preta de uma célula eletrolítica.

3.1 - OXIDAÇÃO ANÓDICA COM UMA CÉLULA BIPOLAR

A Figura 3 mostra uma célula eletrolítica bipolar com múltiplos eletrodos bipolares. Em tal célula de reação somente os dois eletrodos das extremidades estão ligados na corrente elétrica. Quando o espaço entre os eletrodos está preenchido com líquido suficiente e condutor, os eletrodos intermediários adquirem um certo potencial. Nos eletrodos do interior da célula, as reações ocorrem de um lado pelo processo anódico e do outro lado pelo processo catódico. O importante no consumo de energia é a resistência total da célula que, por sua vez, depende da condutividade do líquido, da distância e área dos eletrodos, dos parâmetros eletrocinéticos, dos materiais utilizados e dos outros processos de reação.

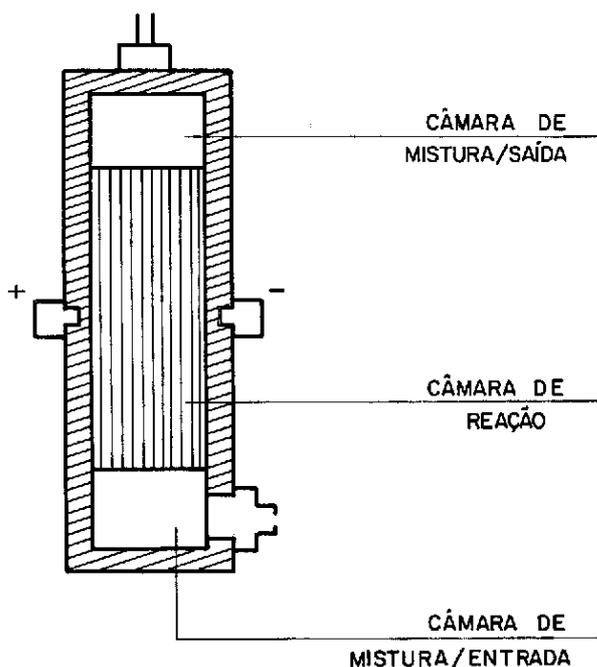


Fig. 3 - Célula eletrolítica bipolar.

3.2 - PARÂMETROS ELÉTRICOS E ELETROQUÍMICOS

Os parâmetros elétricos e eletroquímicos que influenciam o processo de oxidação anódica são apresentados abaixo:

- . voltagem da célula (tensão);
- . potencial;
- . corrente;
- . densidade da corrente;
- . carga;
- . força;
- . energia;
- . tempo de reação;
- . condutividade;
- . pH;
- . potencial redox;

- . temperatura;
- . dureza da água.

3.3 - PARÂMETROS HIDRODINÂMICOS

O processo de oxidação anódica é influenciado pelos seguintes parâmetros hidrodinâmicos:

- . velocidade do fluido;
- . regime de fluxo (laminar ou turbulento);
- . distância dos eletrodos;
- . área dos eletrodos;
- . superfície dos eletrodos;
- . material dos eletrodos;
- . volume da célula.

Experimentos recentes (Eibl, 1981a) demonstraram que uma célula eletrolítica com alta eficiência e baixo consumo de energia é viável. Para cada item enumerado acima foram realizados estudos paramétricos, cujos resultados indicaram que parâmetros, tais como condutividade (de 100 a 1500 $\mu\text{S}/\text{cm}$), pH (5 a 9), dureza ($3,3^{\circ}$ a $22,3^{\circ}$ dH) e temperatura (5 a 30°C) não têm uma influência significativa no processo de inativação de bactérias (Figuras 4 a 7).

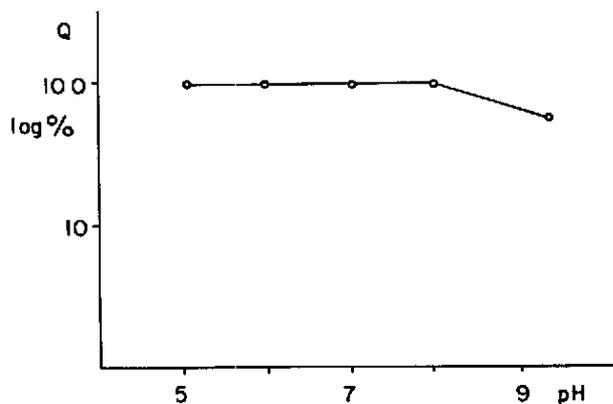


Fig. 4 - Inativação de bactérias em função do pH da água.

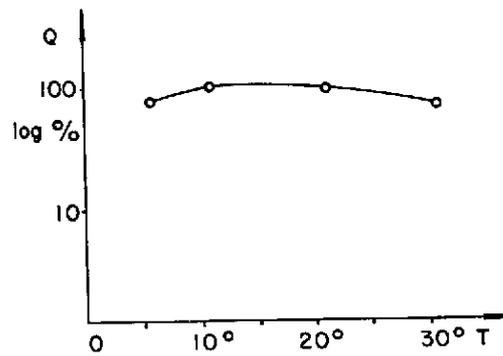


Fig. 5 - Inativação de bactérias em função da temperatura da água.

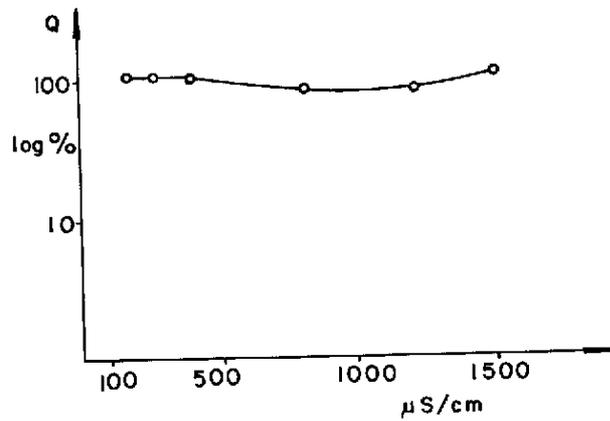


Fig. 6 - Inativação de bactérias em função da condutividade da água.

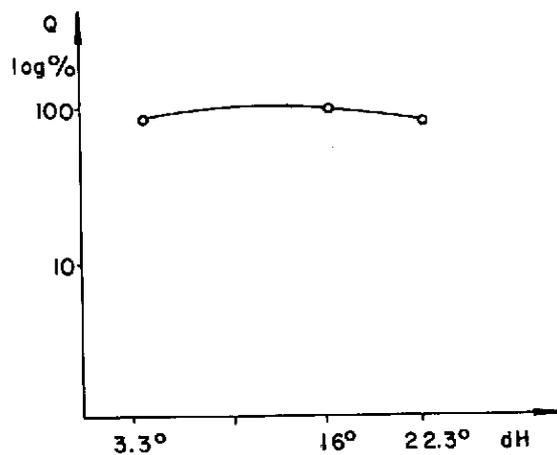


Fig. 7 - Inativação de bactérias em função da dureza da água.

Para uma célula otimizada hidrodinamicamente, uma densidade de corrente de $4\text{mA}/\text{cm}^2$ é suficiente para inativar bactérias numa concentração de 10^8 bactérias/l, para um tempo de reação em torno de 1 a 3 segundos e voltagem da célula de 5V.

Estudos do mecanismo (Eibl, 1981b) da reação de oxidação anódica demonstraram que as reações que ocorrem na superfície do anodo e na camada limite determinam a eficiência do processo, o que acarreta alta velocidade do fluido e regime de fluxo turbulento. A distância entre os eletrodos deve ser pequena e a superfície do eletrodo, plana.

Foram examinados eletrodos de vários materiais, e o aço inoxidável apresentou os melhores resultados (Figura 8).

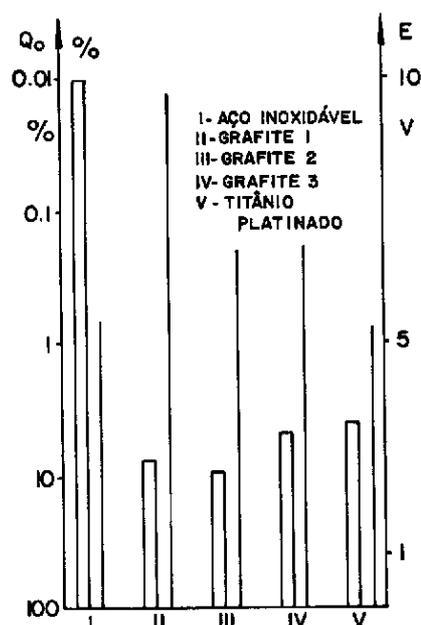


Fig. 8 - Inativação de bactérias em função do material dos eletrodos e de suas respectivas tensões.

Constatou-se que os parâmetros hidrodinâmicos têm uma influência significativa no tempo de reação. A Figura 9 mostra a dependência do tempo de reação até inativação completa das bactérias com o

número e a distância dos eletrodos bipolares para uma densidade de corrente de $1,5 \text{ mA/cm}^2$.

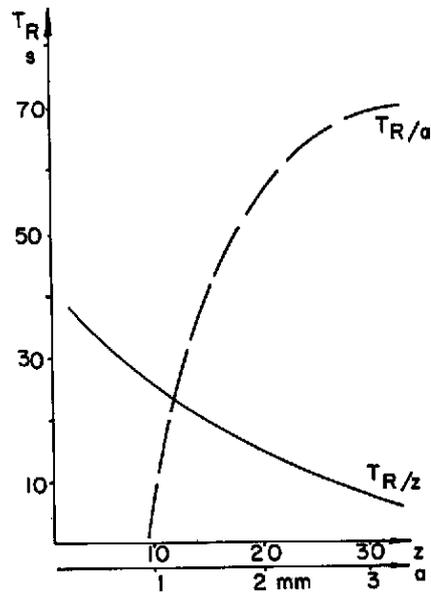


Fig. 9 - Tempo de reação (T_R) em função do número de eletrodos (z) e da distância dos eletrodos (a).

4 - CONCLUSÃO

O efeito da oxidação anódica sobre substâncias orgânicas foi exhaustivamente estudado por Fichter (1942), mas até o momento não se dispõe de um esquema reacional completo para a destruição de substâncias orgânicas e inativação de microorganismos pelo processo de oxidação anódica.

A oxidação anódica de substâncias orgânicas ocorre em várias etapas e envolve reações de natureza eletroquímica e química; no anodo podem ser diferenciadas em três zonas de reação: superfície do anodo, superfície do anodo e camada limite e anólito.

O processo de reação na superfície do anodo caracteriza-se pela subtração de elétrons da molécula orgânica num mecanismo de reação completamente eletroquímico, enquanto no anólito as reações são

de natureza química, devido à ocorrência natural de íons cloreto na água. Na superfície do anodo e camada limite ocorre a formação de átomos de oxigênio. O conjunto destas reações formam a cinética total do processo de oxidação anódica. A reação predominante depende da forma e material dos eletrodos, do potencial anódico, da densidade da corrente e, finalmente, da concentração de cloro e do pH da água no processo.

Quando o processo de oxidação anódica é utilizado para a desinfecção de água, os mecanismos descritos envolvem reações químicas, eletroquímicas e eletrocinéticas.

Os processos químicos englobam reações de cloração, aumento do potencial redox e aumento excessivo de oxigênio na água. O processo eletrocinético diz respeito à plasmólise de bactérias e o eletroquímico divide-se em reações catódicas e anódicas.

Resultados experimentais demonstraram que nas condições de reação não ocorre o efeito de plasmólise e que a reação catódica não influencia a suspensão de bactérias. Por outro lado, as reações químicas não têm potencial oxidativo para uma inativação completa das bactérias; por este motivo conclui-se que a oxidação principal do substrato biológico acontece na superfície do anodo e camada limite, através da formação de oxigênio ativo e pela subtração de elétrons da bactéria na superfície do anodo.

Na inativação de bactérias por oxigênio ativo, o tempo de reação depende do processo de difusão, enquanto na inativação instantânea pela subtração de elétrons, depende somente da densidade da corrente e da tensão.

As vantagens do uso de células eletrolíticas que funcionam no princípio de oxidação anódica para a desinfecção de água são enumeradas abaixo:

- . os microorganismos são inativados com segurança, devido ao alto potencial de oxidação e facilidade de quebra das ligações;

- . o processo de oxidação pode ser automatizado com recursos téc
nicos menos sofisticados;
- . a água não contém aditivos químicos nem alteração no sabor;
- . o processo pode ser aplicado com uma vazão alta e contínua de
água;
- . não são utilizadas radiação ou substâncias radioativas;
- . o processo de oxidação não necessita de alta pressão;
- . a célula eletrolítica pode ser construída para uma limpeza auto
mática;
- . alta eficiência no consumo de energia;
- . a água pode ser armazenada, devido ao aumento do potencial re
dox;
- . melhoria do sabor da água, devido ao aumento do conteúdo de oxi
gênio.

O processo é movido eletricamente, apresentando um consu
mo baixo de energia e, quando acoplado a uma célula fotovoltaica, tor
na-se uma unidade atrativa para aplicações rurais em pequena escala.

• •

PROPOSTA PARA PUBLICAÇÃO

DATA 24/10/86

IDENTIFICAÇÃO	TÍTULO	
	<i>Sistema de desinfecção de água por oxidação anódica movido por energia solar.</i>	
	AUTORIA	PROJETO/PROGRAMA
	<i>Isabel Cristina Coelho Calegão Jörgdieter Anhalt</i>	-
		DIVISÃO
		-
		DEPARTAMENTO
		DCN
DIVULGAÇÃO <input checked="" type="checkbox"/> EXTERNA <input type="checkbox"/> INTERNA MEIO: <i>Relatório de Pesquisa Externa (RPE)</i>		

REVISÃO TÉCNICA	REVISOR TÉCNICO	APROVADO: <input type="checkbox"/> SIM <input type="checkbox"/> NÃO <input type="checkbox"/> VER VERSO		APROVAÇÕES	
	<i>Walker Gill</i>	DATA	CHEFE		DIVISÃO
	RECEBI EM: <u>+</u> REVISADO EM: <u>-</u>				
	OBSERVAÇÕES: <input checked="" type="checkbox"/> NÃO HÁ <input type="checkbox"/> VER VERSO	APROVADO: <input checked="" type="checkbox"/> SIM <input type="checkbox"/> NÃO <input type="checkbox"/> VER VERSO			
DEVOLVI EM: <u>-</u>	ASSINATURA	DATA	CHEFE DEPARTAMENTO		

REVISÃO DE LINGUAGEM	Nº: <u>414</u> PRIORIDADE: <u>1</u>	O(S) AUTOR(ES) DEVE(M) MENCIONAR NO VERSO, OU ANEXAR NORMAS E/OU INSTRUÇÕES ESPECIAIS		DATILOGRAFIA	
	DATA: <u>28.10.86</u>				
	REVISADO <input type="checkbox"/> COM <input type="checkbox"/> SEM <input type="checkbox"/> CORREÇÕES <input type="checkbox"/> VER VERSO	RECEBIDO EM: _____			
	POR: <i>Márcia Prado de Carvalho</i>	CONCLUÍDO EM: _____			
<u>31.10.86</u> DATA	ASSINATURA	DATILOGRAFA: <i>Márcia ma Amadeo</i>			
		ASSINATURA			

PARECER			
FAVORÁVEL: <input type="checkbox"/> SIM <input type="checkbox"/> NÃO	<input type="checkbox"/> VER <input type="checkbox"/> VERSO	DATA	RESPONSÁVEL/PROGRAMA

EM CONDIÇÕES DE PUBLICAÇÃO EM: <u>24/11/86</u>	<i>Isabel C. C. Calegão</i>
	AUTOR RESPONSÁVEL

AUTORIZO A PUBLICAÇÃO: <input type="checkbox"/> SIM <input type="checkbox"/> NÃO	
DIVULGAÇÃO <input type="checkbox"/> INTERNA <input type="checkbox"/> EXTERNA MEIO: _____	
OBSERVAÇÕES: _____	
DATA	DIRETOR

SEC	PUBLICAÇÃO: <u>4401-RPE/533</u> PÁGINAS: <u>21</u> ÚLTIMA PÁGINA: <u>15</u>
	CÓPIAS: _____ TIPO: _____ PREÇO: _____