



II-041 - PARÂMETROS DE CONTROLE NA PRODUÇÃO DE CLORO NO TRATAMENTO DE ÁGUA POR OXIDAÇÃO ANÓDICA

Horst Frischkorn⁽¹⁾

Físico nuclear. Doutor em físico-química pela Universidade de Marburgo/Alemanha, em 1971. Professor de física na Universidade de Tarbriz/Irã de 1971 a 1977. Professor da Universidade Federal do Ceará (UFC) desde 1978.

Andrea Limaverde de Araújo

Mestre em Saneamento Ambiental pela Universidade Federal do Ceará (UFC).

Franz Kininger

Engenheiro Mecânico pela Universidade de Kassel/Alemanha.

Regine Helena Silva dos Fernandes Vieira

Doutora em Microbiologia pela Universidade de São Paulo (USP). Professor da Universidade Federal do Ceará (UFC).



Endereço⁽¹⁾: Rua Barbosa de Freitas, 1035 - casa 01 - Aldeota - Fortaleza - CE - CEP: 60170-020 - Brasil - Tel: (85) CEP: 224-1054 - e-mail: cariri@ufc.br

RESUMO

Este trabalho foi realizado dando continuidade a um projeto no âmbito da cooperação bilateral científica entre Brasil e Alemanha, procurando colaborar com o desenvolvimento de um sistema de desinfecção “in situ”, baseado na eletrólise dos cloretos contidos naturalmente nas águas e com ajuste automático de dosagem do desinfetante (cloro), quando ocorrerem mudanças sazonais na qualidade da água.

A influência das variáveis do sistema (vazão, concentração de cloretos, corrente, voltagem e área dos eletrodos) foi investigada, revelando que a corrente é o parâmetro mais fácil para ajustar o sistema. Não recomenda-se a voltagem como função reguladora do cloro em decorrência de seu comportamento complicado e não uniforme. A área dos eletrodos pode ser alterada pelo uso de diversas células em paralelo.

A relação entre potencial redox e cloro também foi averiguada, intencionando-se utilizar esse potencial como parâmetro de controle para o ajuste automático da cloração do sistema. Infelizmente as medidas realizadas demonstraram instabilidade e interferências entre o eletrodo e a célula, provavelmente relacionadas ao processo eletrolítico.

PALAVRAS-CHAVE: Célula eletrolítica, Cloro, Potencial Redox, Desinfecção, Oxidação Anódica.

INTRODUÇÃO

Há alguns anos, um programa de desinfecção anódica-oxidativa para o tratamento descentralizado de água veio sendo desenvolvido pela Universidade Federal do Ceará, inicialmente com o apoio técnico-científico do Centro de Pesquisa de Jülich e atualmente, da Universidade de Kassel/Alemanha, visando favorecer regiões carentes, não assistidas pelo abastecimento público. Nesse processo, o cloro é produzido de forma controlada, através da eletrólise dos cloretos contidos naturalmente nas águas, sem a necessidade de produzir salmoura, nem de bombas dosadoras ou reservatórios de cloro.

Integrando esse projeto, um sistema foi instalado na comunidade de Coité – Caucaia (CE), visando a melhoria das condições sanitárias desse povoado, constituído por mais de 100 famílias.

A qualidade da água disponível (em análise realizada durante a estiagem) encontra-se comprometida com alguns parâmetros físico-químicos, como o nitrato (30 mg/L), e com o NMP de coliformes totais igual ou superior a 2.419,2/100mL e 78,0 coliformes fecais em 100 mL de amostra. A concentração de cloreto situa-se em torno de 605,71 mg/L e, operando a célula com 2A e um fluxo de 2 L/min, produz-se teor de cloro livre, medido em campo por colorimetria com comparação visual, de aproximadamente 1,5 mg/L. Após um período de 24 h, ainda restavam 0,3 mg/L, atendendo, assim, às normas da Portaria n^o 36 do Ministério da Saúde. O funcionamento do sistema é garantido por um suprimento elétrico fotovoltaico, alimentando a bomba e a célula eletrolítica.



A bomba, de acordo com a figura 1, está acoplada a bóias, que permitem seu funcionamento automático, sempre que a caixa d'água se encontra vazia. A produção de cloro, no momento, ainda tem de ser manualmente controlada, fixando-se a corrente elétrica que supre a célula. Considerando as variações sazonais na qualidade da água, esbarra-se com o problema encontrado nos processos de dosagem manual, feita em sistemas descentralizados, em localidades não assistidas pelo abastecimento regular de água, onde não há a presença de um técnico habilitado no local.

Uma quantificação errônea da substância desinfetante pode significar sérios danos à saúde. A subcloração não proporciona a adequada desinfecção da água, e concentrações elevadas de cloro são nocivas ao organismo humano por propiciar, de maneira crescente, a formação de compostos orgânicos clorados carcinogênicos.

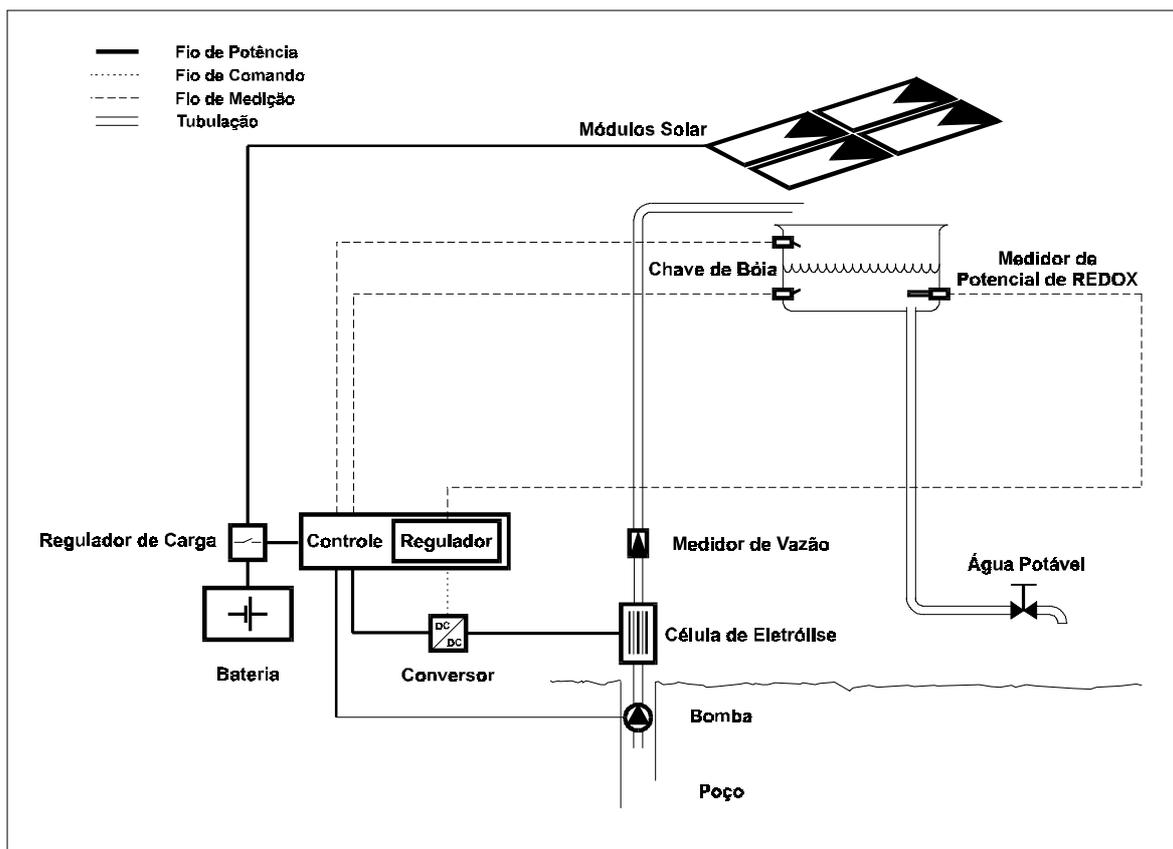


Figura 1-Esquema do sistema de desinfecção instalado na comunidade de Coité – Caucaia (CE).

MATERIAIS E MÉTODOS

Para o estudo dos parâmetros de controle da produção eletrolítica de cloro, foi montado, em laboratório, um sistema similar (visto na figura 2) ao que serve à comunidade de Coité, constituído por: um reservatório de água bruta (1), uma bomba centrífuga / INAPI 2505- $\frac{1}{3}$ CV (2), registro de água para controle de vazão (3), medidor de vazão por arrasto (marca VEB – Prüfgerätewerk/ Dresden/ Alemanha – 11L/min e resolução de 0,2 L) (4), conversor (marca: Power Supply – EMG 18134 / Hungria – 0 a 8 A e 0 a 15 V ou Konstanter da Gossen/ Alemanha) (5), célula eletrolítica compacta com 0,2 L de volume útil, constituída de eletrodos de malha dupla revestidos de Titânio-Rubídio (6) e um recipiente de água tratada (7), interligados por tubulação de diâmetro $\frac{3}{4}$ ". O reservatório de água bruta e o recipiente de água tratada eram aquários de vidro de 90 e 50 L, respectivamente.

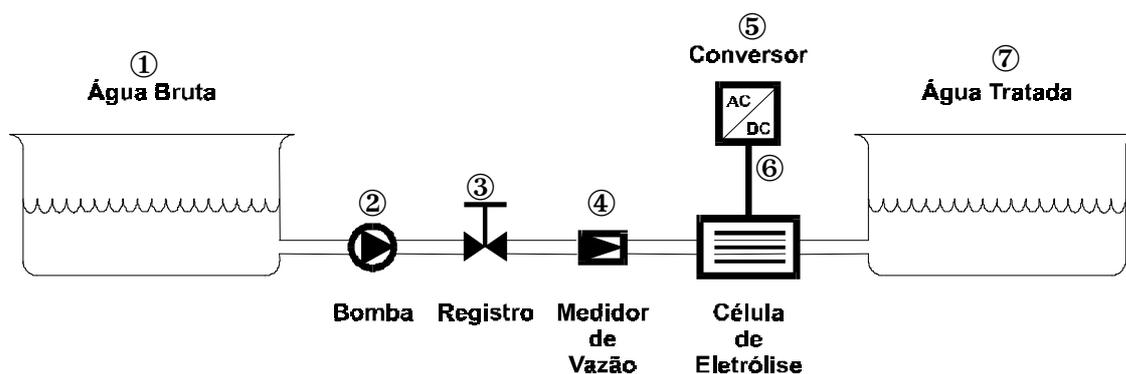


Figura 2- Esquema da instalação de tratamento de água por oxidação anódica utilizada nos experimentos.

As análises realizadas durante os experimentos constam da tabela 1, bem como suas respectivas técnicas.

PARÂMETROS	TÉCNICA ANALÍTICA	UNIDADE
pH	Potenciometria (Multi Line P4 da WTW/ Alemanha, resolução $\pm 0,01$)	-----
Temperatura	Eletrometria (Multi Line P4 da WTW/ Alemanha)	($^{\circ}$ C)
Condutividade Elétrica	Eletrometria (Multi Line P4 da WTW/ Alemanha)	(μ S/cm)
Potencial Redox	Eletrometria (Multi Line P4 da WTW/ Alemanha, resolução $\pm 0,02$ mV)	mg/L
Cloro Residual Total	Espectrofotometria da ortotolidina (espectrofotômetro UV/VIS 911A/GBC Scientific equipment PTY. LTD/Austrália)	mg/L
Cloretos	Titulação volumétrica (método de Mohr)	mg/L

Tabela 1: Parâmetros e Técnicas Analíticas Utilizadas.

Os ensaios foram realizados com o tempo de funcionamento da célula fixado em 5 minutos, a exceção do teste de estabilidade da célula, executado em 7 minutos. As amostras da água bruta foram tomadas no ponto 1 da figura 1, sendo no ponto 7 feitas as amostragens de água tratada.

Tomou-se como bruta, a água fornecida pela rede de abastecimento da Companhia de Água e Esgoto do Ceará (CAGECE) e tratada, a que sofreu processo eletrolítico, sendo, logicamente, subtraído da leitura de cloro desta, o cloro residual total contido na água da CAGECE. No decorrer dos testes a água bruta manteve as características de 282,0 mg/L de cloretos, pH entre 6 e 7,5 e temperatura entre 25 e 30 $^{\circ}$ C.

No sistema há as seguintes variáveis, através das quais a produção de cloro pode ser alterada:

- A concentração de cloretos;
- A corrente ou a tensão nos eletrodos;
- A velocidade do fluxo que atravessa a célula;
- A área de superfície dos eletrodos.

A vinculação entre cada uma delas e a produção de cloro foi investigada, bem como outros aspectos que visam a automação da geração de cloro.

PRODUÇÃO DE CLORO EM FUNÇÃO DO TEOR DE CLORETOS DA ÁGUA

Nesse ensaio variou-se a concentração de cloretos, arbitrando-se a maioria dos teores dentro dos limites de potabilidade (até 250 mg/L, em conformidade com a Portaria n^o 36 do Ministério da Saúde), de acordo com os objetivos do presente trabalho. Observando, porém, a grande concentração deste ânion nas águas regionais, considerou-se conveniente efetuar também dois ensaios com teores situados fora desses limites (290,0 e 316,0 mg/L de cloretos).



O preparo da água com a concentração desejada, foi realizado através da adição de cloreto de potássio (KCl) à água ou da diluição da concentração natural da mesma por mistura com água destilada.

Durante o experimento manteve-se constante a vazão (Q) em 4 L/ min e a corrente elétrica em 5 A, constando os resultados obtidos na figura 3.

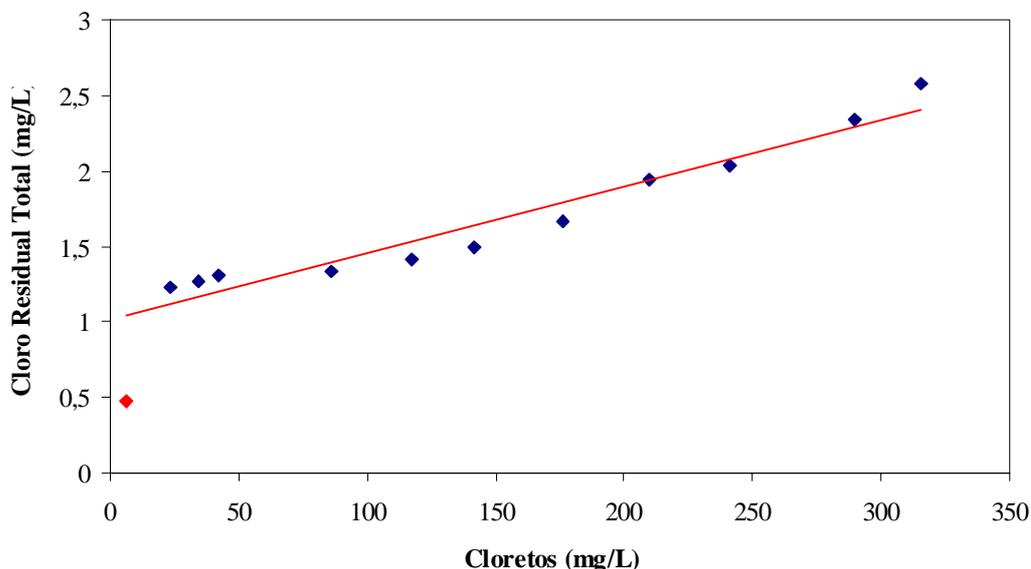


Figura 3- Cloro residual total em função dos cloretos contidos na água.

RESULTADOS

No experimento foi possível utilizar, para produção de cloro com intuito de desinfecção, água com teor de cloreto próximos a 25 mg/L e ainda assegurar o residual recomendado por MANFRINE (1974), na tabela 2, para cloro combinado. Partiu-se, por segurança, da premissa de que todo cloro está sob a forma combinada. Deve-se atentar que esses dados são dependentes da vazão, corrente e da demanda de cloro de cada água bruta e que águas naturais exigem, no geral, maior produção para alcançar o residual de cloro recomendado.

Ressalta-se que onde foi utilizado o teor de 6,50 mg/L (primeiro ponto da figura 3) a concentração iônica não foi suficiente para manter a corrente em 5A (utilizada nas outras concentrações de cloreto), com a amplitude de voltagem disponível. Assim, utilizou-se 2A, com a diferença de potencial atingindo 25,5 V.

Isso não constitui empecilho à análise dos resultados, visto que, nessa baixa concentração, reduz-se a competição entre outras reações e a de desprendimento de cloro, favorecendo a eletrólise de formas químicas diferentes e induzindo a formação de oxigênio, já energeticamente facilitada, de acordo com as reações 1 e 2, segundo FARIAS, 1993.



Dessa forma, a concentração final do cloro, provavelmente, não seria muito afetada.



PH	Cloro Livre (mg/L)	pH	Cloro Combinado (mg/L)
6 a 8	0,2	6 a 7	1,0
8 a 9	0,4	7 a 8	1,5
9 a 10	0,8	8 a 9	1,8

Tabela 2- Variação do residual recomendado de cloro livre e combinado em função do pH, de acordo com MANFRINE (1974).

PRODUÇÃO DE CLORO EM FUNÇÃO DA CORRENTE ELÉTRICA NA CÉLULA

Efetuuou-se o estudo de cloro residual total desenvolvido em função da variação de corrente entre 0,5 e 8A. Manteve-se constante a concentração de cloretos na água, em torno de 286 mg/L, e a vazão, em 5 L/min. Os resultados encontram-se dispostos na figura 4.

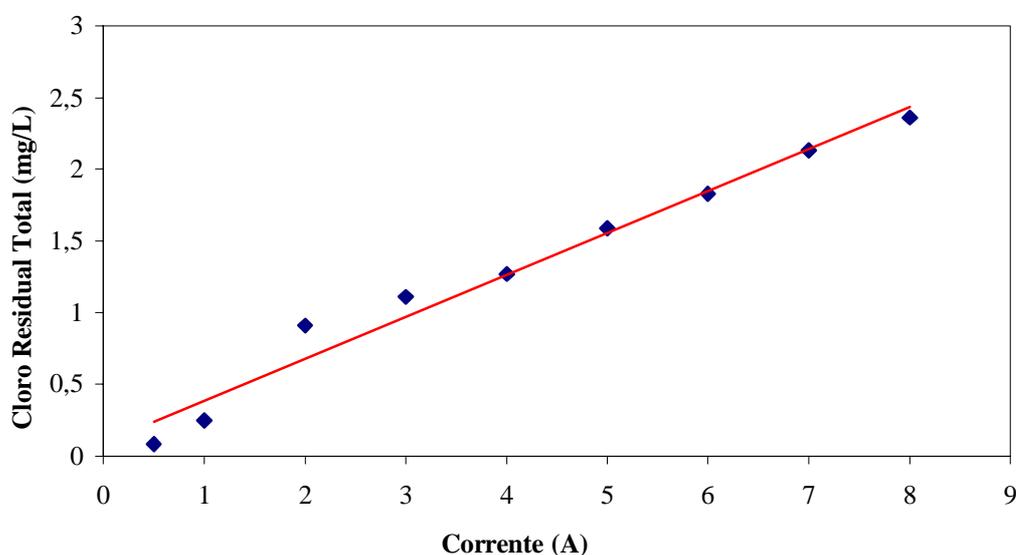


Figura 4- Cloro residual total em função da corrente elétrica.

RESULTADOS

A função, praticamente linear, obtida para a relação entre a intensidade de corrente (compreendida na faixa experimental) e o cloro residual total, contraria o exposto por PFEIFER (1981), que afirma obter uma função exponencial. É importante observar, porém, que tais resultados podem não se encontrar totalmente contraditórios, visto que a forma de cloro mensurada no presente trabalho foi o residual total e o referido autor optou pela forma de cloro residual livre. No entanto, FRISCHKORN et al. (1991) também descrevem a função linear como reguladora da relação cloro-corrente, sem contudo definir a forma de cloro medido.

Observa-se que somente a partir da corrente de 3,0A conseguiu-se manter o residual de cloro recomendado (1,0 mg/L), para água com teor próximo a 286,0 mg/L de cloreto e uma vazão de 5L/min na célula. Por segurança, tendo o residual superado muito pouco o recomendado, sugere-se a utilização do quociente $\frac{4}{5}$ $A(L/min)^{-1}$, ou seja, uma exposição de $30 \times 10^{19} e_0/L$.

PRODUÇÃO DE CLORO EM FUNÇÃO DA VOLTAGEM NA CÉLULA

Para avaliar a voltagem como parâmetro de controle na produção de cloro da célula eletrolítica, foram feitos ensaios com vazão constante de 4 L/min em duas séries com cloretos fixados em concentrações extremas de 35,0 e 350,0 mg/L, respectivamente. Os resultados são apresentados na figura 5. Esses valores de cloreto



foram tomados com base na variação local, real em campo. Tem-se, principalmente em regiões rurais do estado, alguns reservatórios superficiais que acumulam água pluvial (barreiros e cisternas), utilizados para suprir as necessidades de água durante a estiagem. Devido a origem, essas águas normalmente contêm baixas concentrações de cloreto (em torno de 35 mg/L). Por outro lado, outras águas, subterrâneas e superficiais, freqüentemente apresentam elevado teor de cloretos, fato que justifica o uso da concentração de 350 mg/L.

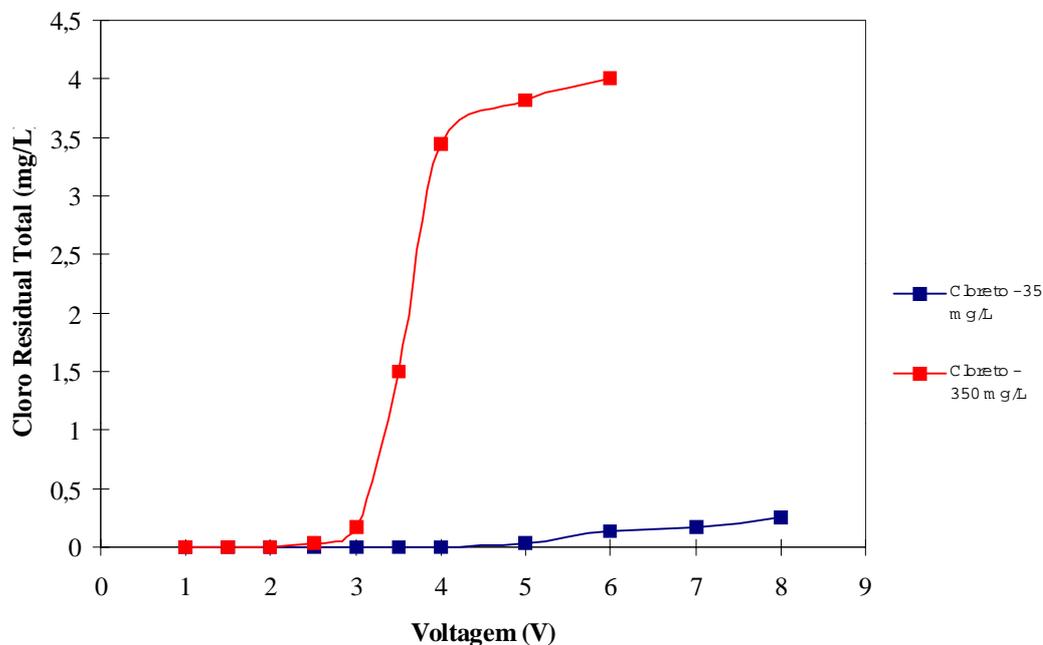


Figura 5- Cloro residual total em função da voltagem.

RESULTADOS

Constatou-se, em ambos os casos, uma produção quase nula até praticamente 3V. Para a concentração maior segue uma elevação brusca entre 3 e 4V e um aumento suave a seguir. Já na concentração baixa de cloretos, observa-se um crescimento mais suave e moderado. Este comportamento complicado e não uniforme proíbe o uso da voltagem como parâmetro de controle produção de cloro.

PRODUÇÃO DE CLORO EM FUNÇÃO DA VAZÃO

Foi realizada uma série de testes nos quais a vazão variou entre 0,7 e 6,6 L/min, usando água bruta com 300 mg/L de cloreto e mantendo a corrente em 6 A. Os resultados relativos a estes experimentos estão dispostos na figura 6.

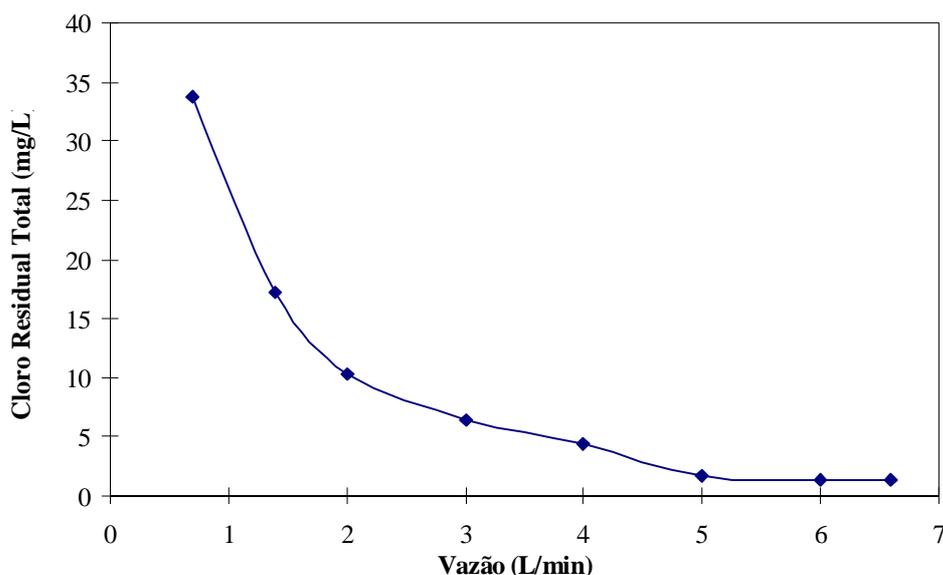


Figura 6- Cloro residual total em função da vazão.

RESULTADOS

Espera-se que a produção de cloro seja proporcional ao tempo de exposição da água ao campo elétrico, ou seja, ao tempo de detenção, definido pela fração: volume entre os eletrodos, no numerador, e a vazão através da célula ($\theta = V_{util} / Q$). Desse modo apresenta-se na figura 5, os residuais de cloro total, em função do tempo de detenção, utilizando no cálculo o volume total da célula (1L), que constitui o volume de diluição da produção de cloro.

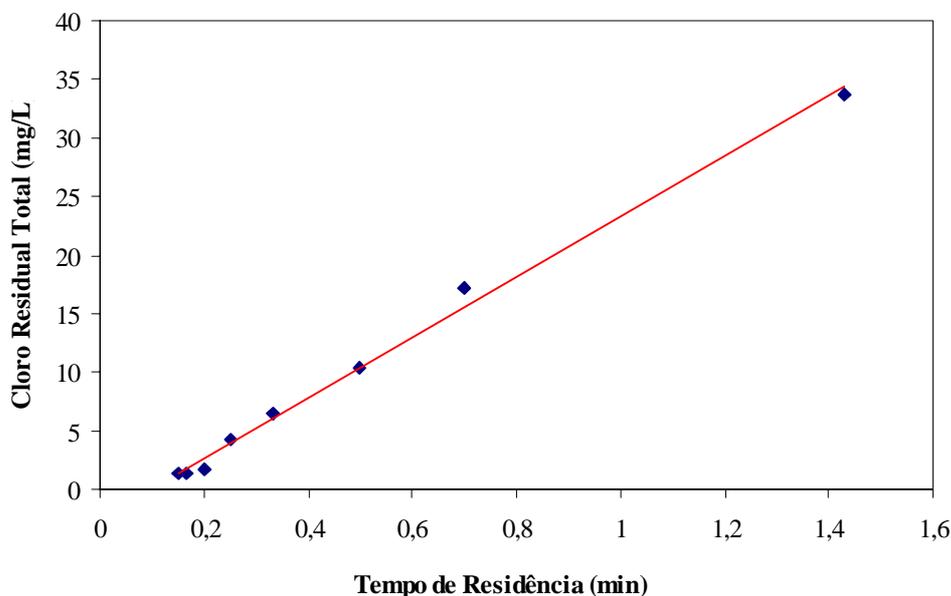


Figura 7- Cloro residual total em função do tempo de detenção.

É notável que as retas dessas figuras cortam o eixo do tempo de residência não no ponto zero. Isto é consequência do volume fora do espaço entre os eletrodos (volume morto), que momentaneamente não



participa na produção do cloro. É importante constatar que isso não significa que uma parcela da água não passe pelo processo de desinfecção.

Sejam V_u , V_m e V , os volumes útil, morto e total, então:

$$\theta = \frac{V}{Q} = \frac{1}{Q} (V_u + V_m) = \theta_u + \theta_m$$

Vê-se que o volume morto produz um termo adicional no tempo de residência $\theta_m = \frac{V_m}{Q}$, de aproximadamente 0,15 min.

O residual de 1,0 mg/L de cloro total foi alcançado até a vazão de 6,6 L/min.

PRODUÇÃO DE CLORO EM FUNÇÃO DA ÁREA DE SUPERFÍCIE DOS ELETRODOS

Embora durante os testes realizados a área superficial dos eletrodos tenha permanecido constante, é evidente que a produção de cloro seja aproximadamente proporcional à mesma, já que a área dos eletrodos determina, para uma dada vazão, o tempo de residência. A modificação dessa área pode ser obtida pela variação nas dimensões de uma única célula ou através da disposição em paralelo de um conjunto de células eletrolíticas.

TESTE DE ESTABILIDADE DO SISTEMA ELETROLÍTICO

Foi feita uma bateria de testes com a finalidade de verificar a estabilização da produção de cloro em função do tempo de funcionamento da célula.

Durante os experimentos utilizou-se corrente elétrica de 5 A, iniciando o trabalho da célula com a vazão previamente fixada em 4 L/min, e a concentração de cloreto de 278 mg/L. As amostragens foram tomadas após o intervalo inicial de 42 segundos, correspondente ao tempo de residência da água na célula e tubulações. A figura 8 demonstra os valores obtidos nos ensaios.

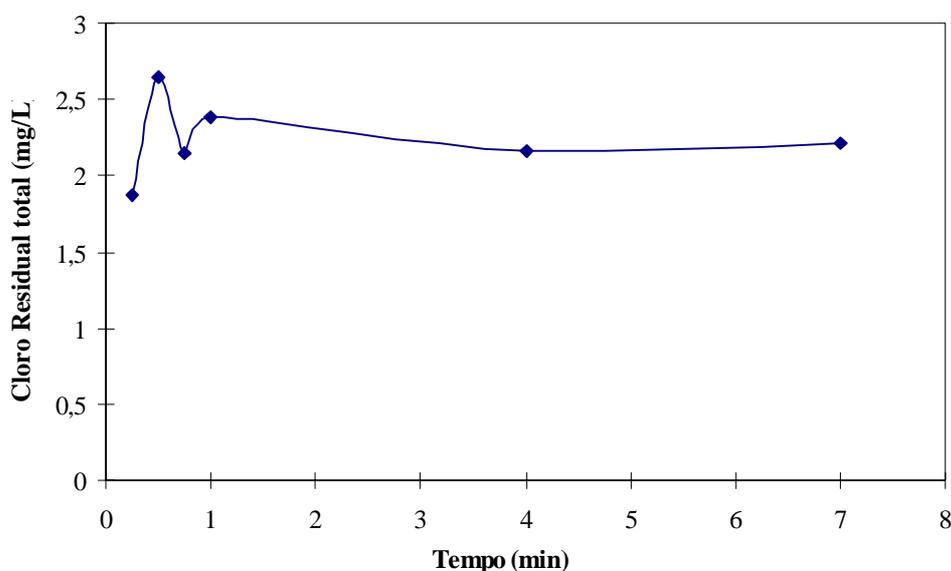


Figura 8- Estabilidade da produção de cloro no sistema eletrolítico.



RESULTADOS

Os resultados relativos aos ensaios demonstraram que aproximadamente a 1 minuto o sistema torna-se estável. O desvio percentual obtido foi de 5,27%.

Atribuiu-se ao decaimento exponencial do cloro em soluções aquosas, parte do desvio mensurado, tendo em vista o tempo demandado entre a realização da primeira e da última análise.

RELAÇÃO ENTRE POTENCIAL REDOX E CONCENTRAÇÃO DE CLORO

Em face de possíveis problemas acarretados por uma cloração errônea, idealizou-se um sistema de desinfecção anódica (segundo a figura 9) onde o cloro deverá ser produzido de forma controlada, através do monitoramento eletrônico do potencial redox, por um processador. Este enviará um sinal elétrico a um conversor, que ajustará a corrente necessária para que a célula produza o teor de cloro desejado. Para tanto, procurou-se avaliar a relação entre o potencial redox e o cloro. A escolha deve-se a relativa facilidade e simplicidade da medida contínua feita através de eletrodo, dispensando assim, a presença de um técnico de laboratório habilitado na instalação.

Os eletrodos que quantificam cloro, embora disponíveis no mercado, são demasiadamente caros e necessitam de uma vazão de aproximadamente 15 L/min. Tal fato impossibilitaria a instalação do sistema em pequenas comunidades, cuja vazão não atingisse o fluxo requerido e poderia comprometer a segurança do suprimento tratado em localidades onde a demanda fosse muito aquém da produção, pois períodos muito prolongados de armazenamento não garantem um residual de cloro adequado.

O potencial redox é a medida das forças redutoras e oxidantes de uma solução. Valores de potencial negativo significam que a solução tem uma ação redutora, quando comparada com um eletrodo padrão de hidrogênio. Um valor positivo significa que a solução tem um efeito oxidante. Na prática, essas medidas são usadas, dentre outros fins, com o objetivo de monitorar a desinfecção em piscinas (WTW 1999).

As medidas são feitas através de um eletrodo combinado, que consiste de um eletrodo medidor e um eletrodo referencial, exatamente igual aos eletrodos de pH, porém, em vez de uma membrana de vidro, platina metálica é usada para realizar a função de medidor. A tendência dos íons dissolvidos em receber ou liberar elétrons determina o potencial da platina e assim o potencial dos eletrodos combinados. Nos dias atuais essa combinação normalmente utiliza um eletrodo referencial de prata/cloreto de prata em vez de um eletrodo de hidrogênio. A conversão entre os dois sistemas é facilmente possível (WTW 1999).

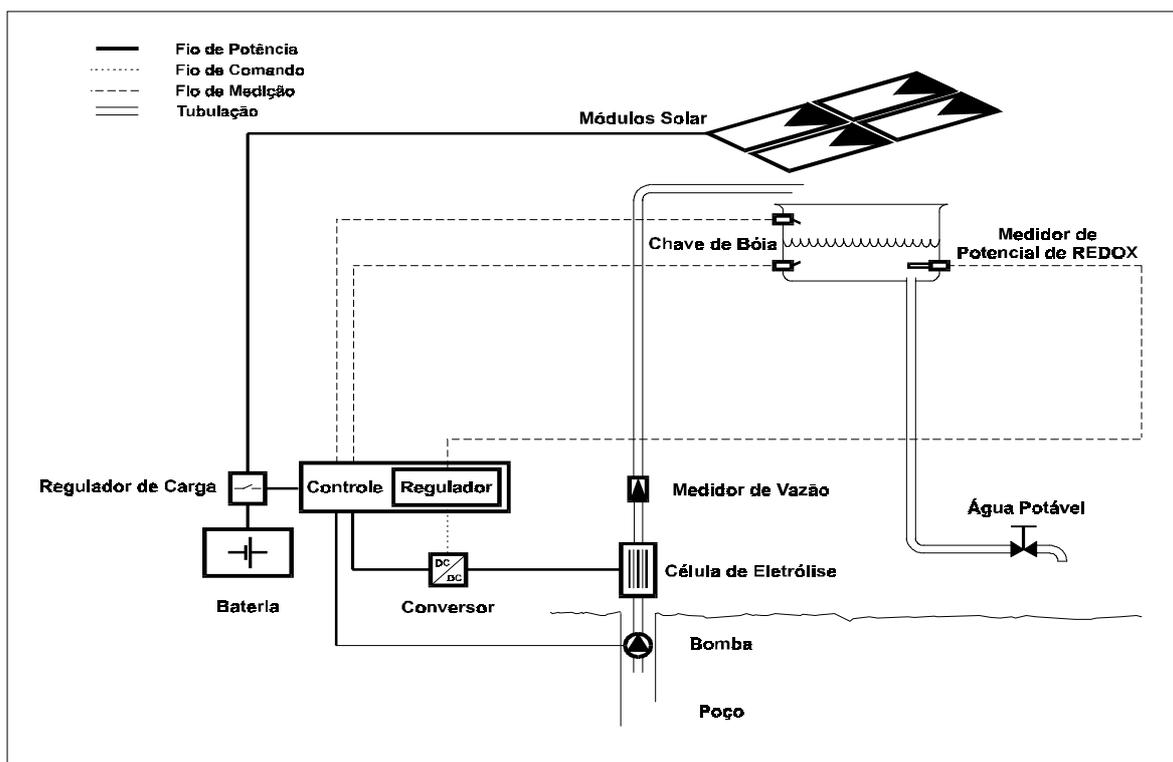


Figura 9 - Sistema de desinfecção por oxidação anódica com automação da produção de cloro.



O teste foi realizado adicionando-se cloro a água bruta, mensurando em seguida o potencial redox para a respectiva concentração.

RESULTADOS

A relação entre cloro residual total e potencial redox (pRO), demonstrada pela curva da figura 10, apresenta-se de acordo com o descrito por SCHMID & POSSEL (1997) para cloro livre. Para valores abaixo de 500 mV a relação apresenta uma certa flutuação. Tal fato não proporcionou, para esses níveis, a confiança necessária na relação. Constata-se, ainda, que o potencial torna-se saturado rapidamente, quando o cloro atinge concentrações mais elevadas.

A saturação verificada através desse ensaio e observada na figura 10 encontra-se também em torno de 700 mV, mais precisamente 709, porém, quantificando cloro residual total em águas com pH em torno de 7,0, só se pode garantir desinfecção acima de 760 mV, que corresponderá a concentrações de cloro total próximas a 1,5 mg/L. Águas mais ácidas (pH entre 6 e 7) precisam de pRO menores (acima de 735 mV já se torna satisfatório). Note-se que, por segurança, considerou-se todo cloro total como cloro combinado, a exemplo da metodologia anterior. Esses resultados encontram-se de acordo com os autores acima citados, que determinaram a saturação do pRO em 700 mV, correspondendo a 0,9 mg/L de cloro livre.

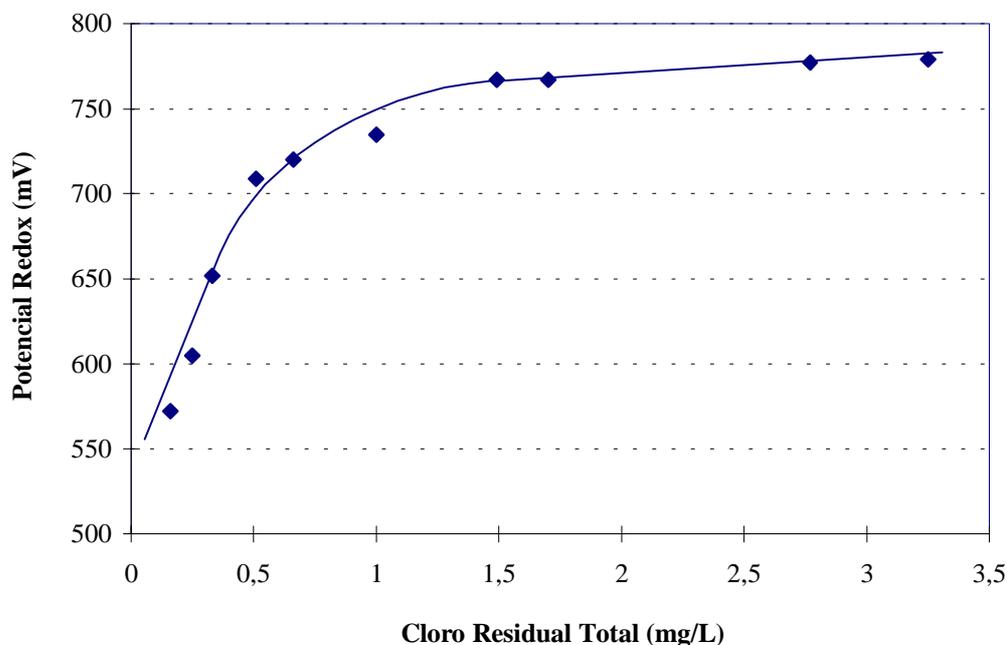


Figura 10 - Relação entre cloro residual total e potencial redox.

Pode-se então utilizar a figura 10 como função reguladora da produção de cloro, conforme esquema demonstrado na figura 11.

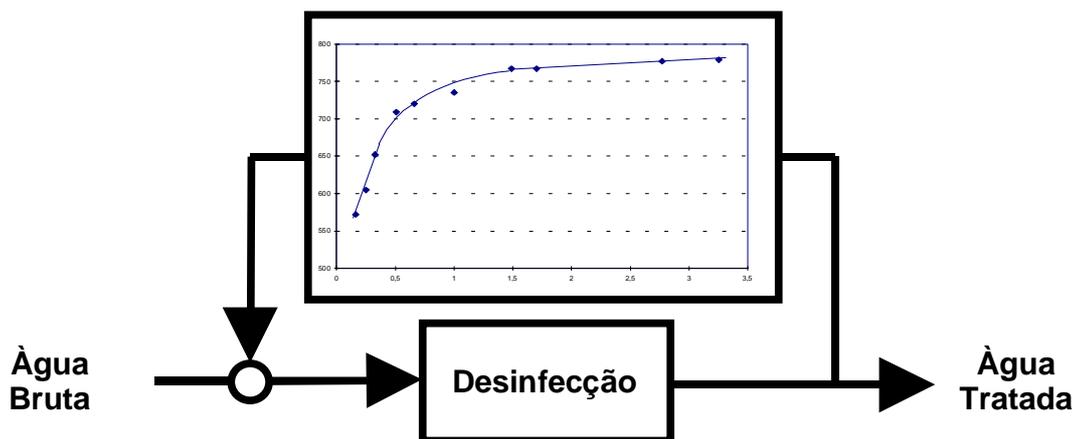


Figura 11- Esquema de regulação da cloração com potencial redox.

É pertinente comentar que a relação cloro-pRO obtida é fruto da adição de uma solução de hipoclorito à água em temperatura de 24^o C e pH em torno de 7,5. Não foi possível obter dados consistentes a partir do cloro produzido pela célula, pois, nesse caso, os resultados pareceram desconexos, com oscilações muito grandes (675 a 98 mV para um mesmo teor de cloro), chegando, por vezes, a reverter para níveis negativos (-36 mV), enquanto o cloro total atingia 5 mg/L. Isso é, provavelmente, decorrente de interferências relativas ao grande número de compostos iônicos gerados pelo processo eletrolítico.

CONCLUSÕES

Com base nos resultados acima dispostos conclui-se que:

O processo é especialmente favorável para águas que naturalmente contenham elevadas concentrações de cloretos, como é o caso do Estado do Ceará, requerendo somente pequenas correntes elétricas e dispensando a produção de salmouras. Isso torna a célula autônoma de produtos químicos que encarecem o tratamento da água.

A corrente elétrica é o parâmetro mais fácil e prático de ser controlado, visto que existe uma relação de linearidade entre carga elétrica deslocada e quantidade de cloro produzida, sendo conveniente a utilização de aproximadamente 1 A / L, para obtenção de desinfecção adequada.

A utilização da voltagem como parâmetro de controle do sistema não é aconselhada em decorrência de seu comportamento complicado e não uniforme.

A eficiência do sistema sofre grande influência do tempo de residência da água no interior da célula.

A grande concentração de íons gerados no processo eletrolítico tornaram a relação entre o pRO e a cloração eletrolítica indefinida.

Aproximadamente a 1 minuto de funcionamento do sistema a produção de cloro já se torna fixa.

AGRADECIMENTOS

À Companhia de água e Esgoto do Ceará (CAGECE) pela utilização de suas instalações e equipamentos.
À cooperação de Vera Lúcia Machado Nogueira e Helena Becker.



REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria n.36 GM, 19 de janeiro de 1990. Estabelece normas e padrões de potabilidade de água destinada ao consumo humano. Diário Oficial [da República Federativa do Brasil].
2. FARIAS, L. A. Propriedades eletrocatalíticas em superfícies do sistema $\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2 + \text{CeO}_2$: reações de despreendimento de Cl_2 e O_2 . São Paulo, 1993. Tese de doutorado. Instituto de Física e Química de São Paulo-Universidade de São Paulo, 1993.
3. FRISCHKORN, C. G. B, FLUCHT, R, ANHALT, J. et al. Esterilização anódica-oxidativa para o tratamento descentralizado de água. Bases para o futuro, República Federativa do Brasil e República Federativa da Alemanha. Jülich : KFA, P151-157. 1991.
4. MANFRINE, C. Ação bactericida do cloro. Dióxido de cloro. Iodo. Ozona. Raios ultra violeta. Parte EM: Desinfecção de Águas. São Paulo : CETESB. 210p. p. 47-71. 1974.
5. PFEIFER, E. H. Anodische Oxidation Zur Trinkwasserdesinfektion, II. Mitteilung: Untersuchungen zur Haloformbildung. Univ. Mainz, Hygiene Inst., Gas-und Wasserfach: Wasser/Abwasser, v.122, n 5, Germany F. R. may 1981.
6. SCHIMID, J., POSSEL, R. Electric water disinfection – Relatório de projeto de 1997 e planejamento para 1998. Kassel : Universität Gesamthochschule, 1997.
7. WISSENSCHAFTLICH-TECHNISCHE-WERKSTÄTTEN. Redox measurements [on line] URL; <http://www.wtw.de/eng/welcome.htm>, arquivo capturado em 24 / out / 1999.