



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E DESENVOLVIMENTO
SUSTENTÁVEL

CONSTANSA VALADARES TRIPOLI

**DESMINERALIZAÇÃO DO ESGOTO SANITÁRIO TRATADO A NÍVEL
TERCIÁRIO ATRAVÉS DA DEIONIZAÇÃO CAPACITIVA**

VITÓRIA - ES
2020

CONSTANSA VALADARES TRIPOLI

**DESMINERALIZAÇÃO DO ESGOTO SANITÁRIO TRATADO A NÍVEL
TERCIÁRIO ATRAVÉS DA DEIONIZAÇÃO CAPACITIVA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós- Graduação em Engenharia e Desenvolvimento Sustentável do Centro Tecnológico da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia e Desenvolvimento Sustentável.

Orientador: D.Ing. Ricardo Franci Gonçalves.

VITÓRIA - ES

2020

Ficha catalográfica disponibilizada pelo Sistema Integrado de Bibliotecas - SIBI/UFES e elaborada pelo autor

T835d Tripoli, Constansa Valadares, 1988-
Desmineralização do esgoto sanitário tratado a nível terciário através da deionização capacitiva / Constansa Valadares Tripoli. 2020.
136 f. : il.

Orientador: Ricardo Franci Gonçalves.
Dissertação (Mestrado em Engenharia e Desenvolvimento Sustentável) - Universidade Federal do Espírito Santo, Centro Tecnológico.

1. Deionização capacitiva (CDI). 2. Dessalinização. 3. Adsorção. 4. Parâmetros operacionais. I. Gonçalves, Ricardo Franci. II. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro Tecnológico. III. Título.

CDU: 628

CONSTANSA VALADARES TRIPOLI

DESMINERALIZAÇÃO DO ESGOTO SANITÁRIO TRATADO A NÍVEL TERCIÁRIO ATRAVÉS DA DEIONIZAÇÃO CAPACITIVA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Desenvolvimento Sustentável (Modalidade Profissional) da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Desenvolvimento Sustentável na área de concentração em Saneamento Ambiental e Saúde Pública.

Aprovada em 16 de dezembro 2020.

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. D.Ing. Ricardo Franci Gonçalves
Orientador - PPGES / CT / UFES

Profª. D.Sc. Edumar Ramos Cabral Coelho
Examinadora Interna – PPGES / CT / UFES

Profª. D.Sc. Raquel Machado Borges
Examinadora Externa – IFES

Em conformidade com as normas prescritas na Portaria Normativa N°. 03/2020 – PRPPG/UFES, a assinatura da examinadora externa (Profª. D.Sc. Raquel Machado Borges) foi representada neste documento pela respectiva assinatura do presidente da sessão, Prof. D.Ing. Ricardo Franci Gonçalves. Ato contínuo, o Sr. Presidente da banca examinadora atesta que, a defesa foi realizada por meio de videoconferência, ou outro suporte eletrônico a distância equivalente.

Prof. D.Ing. Ricardo Franci Gonçalves
Orientador – PPGES / CT / UFES



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

PROTOCOLO DE ASSINATURA



O documento acima foi assinado digitalmente com senha eletrônica através do Protocolo Web, conforme Portaria UFES nº 1.269 de 30/08/2018, por
RICARDO FRANCI GONCALVES - SIAPE 1176053
Departamento de Engenharia Ambiental - DEA/CT
Em 18/12/2020 às 16:17

Para verificar as assinaturas e visualizar o documento original acesse o link:
<https://api.lepisma.ufes.br/arquivos-assinados/114560?tipoArquivo=O>



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

PROTOCOLO DE ASSINATURA



O documento acima foi assinado digitalmente com senha eletrônica através do Protocolo Web, conforme Portaria UFES nº 1.269 de 30/08/2018, por
EDUMAR RAMOS CABRAL COELHO - SIAPE 1172695
Departamento de Engenharia Ambiental - DEA/CT
Em 18/12/2020 às 17:21

Para verificar as assinaturas e visualizar o documento original acesse o link:
<https://api.lepisma.ufes.br/arquivos-assinados/114639?tipoArquivo=0>

AGRADECIMENTOS

Especial agradecimento ao professor Ricardo Franci por me orientar, neste trabalho, pelo incentivo, compreensão e, principalmente, por acreditar que eu seria capaz de realizar esta pesquisa, obrigada por tantos ensinamentos.

À minha família, em especial à minha mãe, Maristela Valadares, pelo amor incondicional e incentivo para alcançar meus objetivos.

Ao meu namorado, Eduardo Correa, pela paciência, carinho e apoio durante este período de tanta dedicação e abdicção.

Aos meus colegas do Núcleo Água, em especial, aos amigos do Parque Experimental em Araçás, pela convivência e amizade, a todos vocês, meu sincero obrigada pelo carinho que sempre demonstraram.

Às empresas Vila Velha Ambiental, AguaLev Tecnologia, Fluxo Ambiental e Atlantis Technologies, pelo suporte técnico e financeiro, indispensáveis para a realização desta pesquisa.

À Companhia Espírito-santense de Saneamento por permitir o desenvolvimento desta pesquisa na Estação de Tratamento de Esgoto de Araçás.

Agradeço à equipe da Cesan e da Vila Velha Ambiental, pelo convívio diário, pela paciência e, especialmente, pelo suporte no desenvolvimento deste projeto.

Ao Programa de Pós-graduação em Engenharia e Desenvolvimento Sustentável (PPGES) da Universidade Federal de Espírito Santo (UFES).

Agradeço, enfim, a todos que, direta ou indiretamente, ajudaram-me a concluir este trabalho. Muito obrigada.

RESUMO

A deionização capacitiva (CDI) consiste em uma tecnologia emergente de dessalinização de água salobra, em que os íons são removidos da água, mediante processo de eletrossorção, e adsorvidos nas superfícies dos eletrodos sob a presença do campo elétrico, gerando um fluxo de água purificada. No momento em que os eletrodos estão saturados, a polaridade da tensão elétrica aplicada é invertida e os íons contidos na dupla camada elétrica são desorvidos, produzindo um fluxo de água concentrada. Esta tecnologia apresenta vantagens, no ramo de tecnologias convencionais de dessalinização, particularmente para águas salobras com salinidades intermediárias, destacando-se a operação em temperatura ambiente e de baixas pressões, alta recuperação de água e não utilização de produtos químicos. No entanto, sua aplicabilidade como alternativa de tratamento avançado para esgoto sanitário gera, ainda, incertezas, sobretudo devido a composição complexa. Neste estudo, avalia-se o desempenho da dessalinização em condições operacionais de vazão variável durante a etapa de purificação, com vazão constante na etapa de rejeito, almeja-se, com isso, aumentar as taxas de recuperação de água do sistema, com ajustes elétricos à medida que a taxa de recuperação de água aumentava. Experimentalmente, evidencia-se que o incremento na taxa de recuperação de água, a partir da aplicação de maiores cargas hidráulicas durante a etapa de purificação, é obtido com redução de desempenho na remoção de sal. A combinação de menores cargas hidráulicas e taxas de recuperação de água apresenta tendência de maior eficiência de remoção iônica. Em relação ao consumo energético por volume de água tratada, observa-se uma relação inversa com ao aumento da carga hidráulica e relação direta com aumento da taxa de recuperação de água.

Palavras-chave: Deionização capacitiva (CDI), Dessalinização, Adsorção, Parâmetros operacionais.

ABSTRACT

Capacitive deionization (CDI) consists of an emerging technology for brackish water desalination, in which the ions are removed from the water, by means of an electrosorption process, and adsorbed on the electrode surfaces under the presence of the electric field, generating a flow of purified water. When the electrodes are saturated, the polarity of the applied electrical voltage is reversed and the ions contained in the double electrical layer are desorbed, producing a flow of concentrated water. This technology has advantages, no branch of conventional desalination technologies, particularly for brackish waters with intermediate salinities, highlighting the operation at room temperature and low pressures, high water recovery and no use of chemicals. However, its applicability as an advanced treatment alternative for sanitary sewage still generates uncertainties, mainly due to the complex composition. In this study, the evaluation of the performance of desalination under operating conditions of variable flow during a purification step, with constant flow in the rejection process, aims to increase the water recovery rates of the system, with electrical adjustments. as the rate of water recovery increased. Experimentally, it is evident that the increase in the water recovery rate, from the application of greater hydraulic loads during a purification stage, is an addition with reduced performance in the removal of salt. The combination of lower hydraulic loads and water recovery rates shows a tendency for greater ion removal efficiency. Regarding energy consumption by volume of treated water, there is an inverse relationship with the increase in hydraulic load and a direct relationship with an increase in the rate of water recovery.

Keywords: Capacitive deionization (CDI), Desalination, Adsorption, Operational parameters.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema do processo de osmose (a), de equilíbrio osmótico (b) e de osmose reversa (c).....	32
Figura 2 - Reprodução do processo de remoção de íons pelo CDI, no qual os íons são adsorvidos nos eletrodos durante o processo de purificação (a) e desorvidos dos eletrodos durante a etapa de rejeito (b)	36
Figura 3 - Representação da DCE (a) e da distribuição de potenciais nas camadas interna (X1) e externa (X2) de Helmholtz (b).....	38
Figura 4 - Concepções típicas de equipamentos CDI: Fluxo por CDI (a), CDI com membranas (b) e Fluxo através do CDI (c)	41
Figura 5 - Transporte dos íons através do macroporos em direção aos microporos onde os íons são adsorvidos.....	44
Figura 6 - Sistema de Tratamento ETE Araçás.....	50
Figura 7 - Sistema de pré-tratamento do piloto RDI	52
Figura 8 - Reservatórios correntes de saída do RDI	52
Figura 9 - Equipamento RDI modelo S-10.....	53
Figura 10 - Diagrama de processo e instrumentação do equipamento RDI S-10	56
Figura 11 - Layout do equipamento RDI S-10	57
Figura 12 - Configurações de fluxo de água em paralelo (1) e em série (2) do equipamento RDI S-10.....	58
Figura 13 - Tela inicial da Interface homem máquina (IHM) do RDI S-10	59
Figura 14 - Tela geral da Interface homem máquina (IHM) do RDI S-10	60
Figura 15 - Tela de inicialização e de seleção de protocolos operacionais	60
Figura 16 - Tela de seleção dos protocolos pré-definidos.....	61
Figura 17 - Tela de controle manual do sistema	61
Figura 18 - Tela de configuração do sistema	62
Figura 19 - Croqui do RDI, dotado de dois capacitores de camada dupla elétrica....	63
Figura 20 - Etapas do processo de fabricação do capacitor dielétrico	64
Figura 21 - Fabricação dos cilindros RDI	65
Figura 22 - Vista interna de um cilindro RDI.....	65
Figura 23 - Configurações das etapas do ciclo de tratamento	67

Figura 24 - Fluxograma das etapas experimentais	68
Figura 25 - Coleta e armazenamento das amostras de água	72
Figura 26 - Cenários operacionais avaliados no primeiro experimento.....	75
Figura 27 - Diagrama de fluxos consideradas para o cálculo de balanço de massa.	76
Figura 28 - Curva característica padrão do equipamento RDI durante um ciclo de tratamento, compreendendo as etapas de purificação (1), etapas de rejeito (2 e 3) e etapa de limpeza do sistema (4)	81
Figura 29 - Variação de condutividade durante o funcionamento do RDI, em regime permanente, ao longo de três ciclos de tratamento subsequentes	82
Figura 30 - Variação de condutividade durante o funcionamento do RDI submetido a distintas taxas de recuperação de água durante as etapas de purificação (1), etapas de rejeito (2 e 3) e etapa de limpeza do sistema (4)	83
Figura 31 - Efeito do aumento da taxa de recuperação de água na condutividade de saída do purificado (vazão de purificação de 6,16 L/min)	84
Figura 32 - Corrente elétrica durante a etapa de purificação em distintas taxas de recuperação de água (vazão de purificação de 6,16 L/min).....	85
Figura 33 - Diagrama de boxplots dos efeitos da taxa de recuperação de água sobre a eficiência de redução de condutividade	86
Figura 34 - Diagrama de boxplots dos efeitos da variabilidade da carga hidráulica na eficiência de remoção de salinidade	88
Figura 35 - Condutividade média, na corrente de purificado do RDI, submetida à diferentes cargas hidráulicas e taxas de recuperação de água (resultado médio de 3 repetições do ciclo de tratamento).....	89
Figura 36 - Impacto da carga hidráulica e da taxa de recuperação de água na eficiência de redução de condutividade (1) e no consumo específico de energia (2) (n = 3)....	90
Figura 37 - Diagrama de boxplots dos efeitos da variabilidade da TRA e da vazão na eficiência de redução de condutividade	91
Figura 38 - Efeitos das interações das variáveis TRA e carga hidráulica sobre a eficiência de redução de condutividade	92
Figura 39 - Cenários selecionados para o segundo experimento	93
Figura 40 - Aumento da concentração dos compostos iônicos na corrente de purificado ao longo de cinco repetições do ciclo de tratamento (n = 5)	101

Figura 41 - Diagrama de boxplots dos efeitos da variabilidade da vazão nas eficiências de remoção iônica	103
Figura 42 - Efeitos da interação entre a vazão de alimentação do RDI (1) e o número da repetição (2) sobre a eficiência de remoção do íon amônio	108
Figura 43 - Efeitos da interação entre a vazão de alimentação do RDI (1) e o número da repetição (2) sobre a eficiência de remoção de nitrito	109
Figura 44 - Efeitos da interação entre a vazão de alimentação do RDI (1) e o número da repetição (2) sobre a eficiência de remoção de nitrato	110
Figura 45 - Efeitos da interação entre a vazão de alimentação do RDI (1) e o número da repetição (2) sobre a eficiência de remoção de ortofosfato	111
Figura 46 - Diagrama Sankey do balanço de massa de amônio referente ao cenário 1, repetição 1	117
Figura 47 - Diagrama Sankey do balanço de massa de nitrito referente ao cenário 4, repetição 1	117
Figura 48 - Diagrama Sankey do balanço de massa de nitrato referente ao cenário 1, repetição 1	118
Figura 49 - Diagrama Sankey do balanço de massa de ortofosfato referente ao cenário 1, repetição 1	118

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros de composição e operação que impactam o desempenho dos elétrodos.....	46
Tabela 2 - Etapas do ciclo de tratamento	66
Tabela 3 - Condições testadas no primeiro experimento	69
Tabela 4 - Condições testadas no segundo experimento	69
Tabela 5 - Parâmetros de caracterização	73
Tabela 6 - Resultados médios dos efeitos do aumento da carga hidráulica e da taxa de recuperação de água sobre o desempenho do RDI (média de 3 repetições do ciclo de tratamento).....	87
Tabela 7 - Parâmetros operacionais dos cenários testados e seus impactos sobre o desempenho do RDI (n = 5)	94
Tabela 8 - Composição do efluente terciário e da corrente de água purificada gerada após passagem pelo RDI no cenário 1 (n = 5)	95
Tabela 9 - Composição do efluente terciário e da corrente de água purificada gerada após passagem pelo RDI no cenário 4 (n = 5)	95
Tabela 10 - Composição do efluente terciário e da corrente de água purificada gerada após passagem pelo RDI no cenário 7 (n = 5).....	96
Tabela 11 - Dados da eficiência de remoção iônica ao longo de cinco repetições dos ciclos de tratamento	99
Tabela 12 - Eficiências médias de remoção iônica dos parâmetros monitorados	102
Tabela 13 - Carga hidráulica aplicada aos cenários 1, 4 e 7 nas etapas de purificação.....	102
Tabela 14 - Propriedades químicas dos compostos iônicos avaliados	104
Tabela 15 - Concentrações de entrada, saída e retida nos eletrodos durante a etapa de purificação, nos cenários 1, 4 e 7 (n = 5)	105
Tabela 16 - Condições operacionais e de desempenho consideradas para cálculos de balanço de massa (n = 1).....	113

Tabela 17 - Resultados dos cálculos da massa de cada componente nas correntes de entrada e saída do sistema RDI	114
Tabela 18 - Cálculo da massa total de entrada, saída e retida no RDI	114
Tabela 19 - Composição do efluente terciário durante o segundo experimento, nos cenários 1,4 e 7	127
Tabela 20 - Composição da corrente de água purificada gerada após passagem pelo RDI nos cenários 1, 4 e 7 (n = 5).....	128
Tabela 21 - Composição da corrente de água de rejeito gerada após passagem pelo RDI nos cenários 1, 4 e 7 (n = 5).....	129
Tabela 22 - Composição da corrente de água de limpeza do sistema gerada após passagem pelo RDI nos cenários 1, 4 e 7 (n = 5)	130
Tabela 23 - Tabela ANOVA resultante da análise da influência dos fatores vazão e TRA na eficiência de redução de condutividade conduzida assumindo interação entre os fatores	131
Tabela 24 - Tabela ANOVA resultante retirando o termo de interação entre os fatores do modelo e reajustando-o.....	131
Tabela 25 - Tabela resultante do teste de comparações múltiplas, de Tukey, para verificar as diferenças entre as eficiências de redução de condutividade entre os níveis de vazão testadas.....	132
Tabela 26 - Tabela resultante do teste de comparações múltiplas, de Tukey, para verificar diferenças entre as eficiências de redução de condutividade entre os níveis de TRA testadas.....	132
Tabela 27 - Tabela ANOVA resultante da análise da influência dos fatores vazão e repetições do ciclo de tratamento na eficiência de redução de amônio.....	133
Tabela 28 - Tabela resultante do teste de comparações múltiplas de Tukey para verificar as diferenças entre as eficiências de remoção de amônio entre os níveis de vazão testadas.....	133
Tabela 29 - Tabela ANOVA resultante da análise da influência dos fatores vazão e repetições do ciclo de tratamento na eficiência de redução de nitrito.....	133

Tabela 30 - Tabela resultante do teste de comparações múltiplas, de Tukey, para verificar as diferenças entre as eficiências de remoção de nitrato entre os níveis de vazão testadas	134
Tabela 31 - Tabela resultante do teste de comparações múltiplas de Tukey para verificar as diferenças entre as eficiências de remoção de ortofosfato entre os níveis de vazão testadas	134
Tabela 32 - Resultados dos cálculos da massa de cada componente nas correntes de entrada e saída do sistema RDI	135
Tabela 33 - Resultados dos cálculos da massa total de cada componente na entrada e saída do sistema	136

LISTA DE SIGLAS

°C	Grau Celsius
Atm	Atmosfera
C	Concentração
CC	Corrente Constante
CDI	Deionização Capacitiva
CHV	Carga Hidráulica Volumétrica
Cm	Centímetro
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DCE	Dupla Camada Elétrica
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
Ev	Unidade de volume
GPH	Galões por hora
H	Hora
IHM	Interface Homem Máquina
L	Litro
M	Metro
M ²	Metro quadrado
M ³	Metro cúbico
MED	Destilação Multiefeitos
Mg	Miligrama
MI	Mililitro
Mm	Milímetro
Ms	Milissegundo
MSF	Multiestágio Flash
OMS	Organização Mundial de Saúde
OR	Osmose reversa
PLC	Controlador de Lógica Programável
Q	Vazão de entrada no RDI (m ³ /h);
QL	Vazão na etapa de Limpeza do sistema

QP	Vazão na etapa de Purificação
QR	Vazão na etapa de Rejeito
RDI	Deionização Capacitiva Radial
SS	Sólidos Suspensos
T	Tempo da etapa de tratamento
TRA	Taxa de recuperação de água
UNICEF	Fundo das Nações Unidas para a Infância
US	Microsiemens
V	Volts

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	26
2. OBJETIVOS.....	28
2.1 OBJETIVO GERAL.....	28
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	28
3. REVISÃO DE LITERATURA	29
3.1 ESGOTO SANITÁRIO: NOVAS ABORDAGENS E PERSPECTIVAS.....	29
3.2 TECNOLOGIAS DE DESSALINAÇÃO	31
3.2.1 <i>Osmose reversa</i>	31
3.2.2 <i>Destilação</i>	33
3.2.3 <i>Eletrodialise</i>	34
3.3 DEIONIZAÇÃO CAPACITIVA.....	35
3.3.1 <i>Tecnologia de deionização capacitiva</i>	35
3.3.2 <i>Modelos eletrostáticos da dupla camada elétrica</i>	37
3.3.3 <i>Fatores de influência no desempenho do processo CDI</i>	39
3.3.3.1 <i>Tensão elétrica e corrente aplicada</i>	39
3.3.3.2 <i>Geometria das células CDI e modos de operação do sistema</i>	40
3.3.3.3 <i>Carga hidráulica</i>	42
3.3.3.4 <i>Características da água de alimentação e a Seletividade de eletrossorção</i>	43
3.3.3.5 <i>Propriedades do eletrodo</i>	45
3.3.4 <i>Reações eletroquímicas de decomposição de compostos nitrogenados</i>	46
4. MATERIAL E MÉTODOS	50
4.1 ÁREA DE ESTUDO	50
4.2 EQUIPAMENTO DE DEIONIZAÇÃO CAPACITIVA RADIAL S-10.....	53
4.2.1 <i>Configuração do RDI</i>	62
4.3 CONFIGURAÇÃO EXPERIMENTAL E ESPECIFICAÇÕES DO SISTEMA RDI 65	
4.3.1 <i>Ciclo de tratamento do RDI</i>	65
4.3.2 <i>Procedimento experimental</i>	67
4.3.3 <i>Avaliação do desempenho do RDI</i>	70

4.3.3.1 Eficiência média de remoção iônica	70
4.3.3.2 Taxa de recuperação de água.....	70
4.3.3.3 Consumo energético específico	71
4.3.3.4 Carga hidráulica volumétrica	71
4.3.4 Caracterização do afluente e efluente do RDI.....	72
4.3.5 Avaliação do desempenho do RDI em termos de remoção de salinidade ..	73
4.3.6 Avaliação do desempenho do RDI em termos de remoção de diferentes compostos iônicos.....	75
4.3.7 Balanço de massa do RDI.....	76
4.3.8 Análise estatística dos resultados	78
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	80
5.1 RESULTADOS DO PRIMEIRO EXPERIMENTO	80
5.1.1 Comportamento do RDI ao longo do tratamento.....	80
5.1.2 Influência da taxa de recuperação de água no desempenho do RDI.....	82
5.1.3 Influência da carga hidráulica sobre o desempenho do RDI	86
5.1.4 Efeitos combinados da carga hidráulica e da taxa de recuperação de água no desempenho do RDI	88
5.1.5 Análise das combinações entre as variáveis TRA e carga hidráulica	91
5.2 AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DO RDI NA REMOÇÃO DE DIFERENTES COMPOSTOS IÔNICOS	93
5.2.1 Caracterização das águas do processo	94
5.2.2 Perda de eficiência ao longo das repetições dos ciclos de tratamento	97
5.2.3 Efeito da carga hidráulica na remoção de diferentes compostos iônicos no RDI	101
5.2.4 Efeitos combinados da carga hidráulica e das repetições do ciclo de tratamento na eficiência de remoção de diferentes compostos iônicos pelo RDI	107
5.3 BALANÇO DE MASSA DO SISTEMA RDI.....	112
5.3.1 Condições operacionais e de desempenho consideradas nos balanços de massa.....	112
5.3.2 Cálculo da massa de entrada e saída do sistema.....	113
5.3.3 Resultados dos cálculos de balanço de massa.....	115

5.3.3.1 Balanço de massa dos íons Amônio, Nitrito, Nitrato e Ortofosfato.....	116
5.3.3.1.1 Amônio	117
5.3.3.1.2 Nitrito	117
5.3.3.1.3 Nitrato.....	118
5.3.3.1.4 Ortofosfato.....	118
CONCLUSÃO	119
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	121
ANEXO A – CARACTERIAZAÇÃO DO EFLUENTE TERCIÁRIO E DAS ÁGUA GERADAS APÓS O PROCESSO RDI.....	127
ANEXO B – ANÁLISE ESTATÍSTICA – ANÁLISE DE VARIÂNCIA E TESTE DE COMPARAÇÕES MÚLTIPLAS DE TUKEY	131
ANEXO C – CÁLCULOS DE BALANÇO DE MASSA DOS COMPONENTES: AMÔNIO , NITRITO, NITRATO E ORTOFOSFATO.....	135

1. INTRODUÇÃO

A deionização capacitiva consiste em um sistema de tratamento eletroquímico para a remoção de espécies químicas com carga elétrica dissolvidas em soluções aquosas.

Uma célula CDI é composta por um par de eletrodos porosos, usualmente de carbono, com um espaçador entre eles. A água de alimentação flui entre ou através dos eletrodos porosos carregados eletricamente, por meio da aplicação de uma diferença de tensão de carga, comumente, entre 1 a 1,4 V. Os íons existentes na corrente de alimentação migram para as duplas camadas elétricas, por toda a extensão das superfícies dos poros, removendo os íons da corrente de alimentação, através do processo de eletrossorção. No momento em que ocorre a saturação dos eletrodos, a polaridade do sistema é invertida ou reduzida; e os íons retidos, eletrostaticamente, na dupla camada elétrica são liberados em uma corrente concentrada de salmoura (SUSS et al., 2015).

Tsai et al. (2021) e Maheshwari; Agarwal & Solanki (2020) enfatizam a eficácia da deionização capacitiva na produção de água desmineralizada, a partir de fontes potáveis ou, ainda, de águas com sais conhecidos. Entretanto, sua aplicabilidade como alternativa de tratamento avançado de esgoto sanitário (tratado a nível terciário) gera controvérsias, principalmente devido à composição complexa e à presença, ainda que pequenas concentrações, de matéria orgânica neste tipo de água residuária. Não obstante, suas vantagens, com relação à osmose reversa (OR) no tratamento de águas com baixa salinidade (< 3000 mS/cm), suscitam grande interesse, no sentido de adaptá-la ao objetivo de tratamento. Suas principais vantagens, com relação à OR, são: baixo consumo de energia; elevado fator de recuperação de água tratada.

Por se tratar de uma tecnologia, relativamente, nova, ainda são escassos, na literatura especializada, registros sobre o seu desempenho operacional, sob condições específicas de funcionamento. Por exemplo, são poucas as informações sobre os efeitos da variação de carga hidráulica durante as etapas de tratamento no desempenho da deionização capacitiva. Ramachandran et al. (2019) avaliaram

o efeito da aplicação de baixa vazão durante o ciclo de rejeito, observando melhorias nas taxas de recuperação de água (cerca de 90%, em comparação com os aproximadamente 50%, comumente obtidos com a operação convencional de vazão constante).

Neste trabalho, experimentos de eletrossorção foram realizados, utilizando um processo RDI, desenvolvido e comercializado pela empresa estadunidense Atlantis Technologies.

O objetivo deste estudo foi investigar a eficiência e a seletividade iônica do RDI no tratamento do efluente tratado da ETE Araçás, operado pela empresa Vila Velha Ambiental. Especificamente, foram avaliados: os efeitos das condições operacionais do RDI na eficiência do tratamento e no consumo de energia; a aplicabilidade do RDI como alternativa de tratamento avançado de esgoto sanitário. Buscou-se, com este estudo, desenvolver estratégias operacionais para o processo RDI aplicado ao tratamento de esgoto.

Diferentes estratégias operacionais foram testadas, variando-se a taxa de fluxo sob condições de vazão baixa durante a etapa de descarga, de modo a se obter volumes de rejeito substancialmente inferiores ao volume de água tratada.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar o desempenho da tecnologia de Deionização Capacitiva Radial (RDI) em distintas condições operacionais como alternativa para a desmineralização de esgoto sanitário tratado a nível terciário.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Desenvolver estratégias operacionais com carga hidráulica variável durante a etapa de purificação, visando melhorar a performance do processo RDI, quanto à taxa de recuperação de água.
- Avaliar a influência da carga hidráulica e da taxa de recuperação de água no desempenho do RDI, em termos de remoção de salinidade e dos íons amônio, nitrito, nitrato e ortofosfato.
- Examinar os efeitos da seletividade de remoção iônica no processo de eletrossorção dos íons amônio, nitrito, nitrato e ortofosfato.
- Determinar o consumo energético específico do processo RDI na produção de esgoto sanitário tratado a nível quaternário.
- Realizar o balanço de massa para os compostos iônicos: amônio, nitrito, nitrato e ortofosfato no sistema RDI.

3. REVISÃO DE LITERATURA

3.1 ESGOTO SANITÁRIO: NOVAS ABORDAGENS E PERSPECTIVAS

O aumento significativo no consumo e na demanda de água tornou-se um problema global, resultado de um crescimento na proporção da população mundial, que se encontra em áreas com estresse hídrico (ANIS, HASHAIKEH & HILAL, 2019). Segundo o relatório do Programa de Monitoramento Conjunto sobre o Progresso em Água Potável, Saneamento e Higiene da Organização Mundial da Saúde (OMS) e do Fundo das Nações Unidas para a Infância (UNICEF), no mundo, 2,1 bilhões de pessoas não tinham acesso à água “segura”. Desses, 844 milhões careciam de serviço básico de água potável. Esse relatório reporta, ainda, que 90 países não alcançarão cobertura universal de saneamento até o ano de 2030, devido ao lento progresso rumo ao saneamento básico (WHO AND UNICEF, 2017).

O desenvolvimento dos conceitos NEXUS e da economia circular do saneamento, ao buscar soluções para esse grande desafio do mundo atual, isto é, a busca pelo acesso universal ao saneamento, torna-se de extrema relevância. O entendimento das inter-relações e sinergias entre os recursos energia, água e alimento, de modo a promover o planejamento integrado desses setores, poderá proporcionar aumento da eficiência nos processos e no uso de recursos e, dessa forma, atender às demandas de um mundo, cada vez mais, populoso.

O fornecimento de recursos sustentáveis, por intermédio da implementação de políticas integradas, está no centro da atenção internacional, à medida que a escassez de água e energia tornam-se relevantes em todo o mundo, além de sua inerente interdependência (LIU et al., 2018; XIANG; JIA, 2019).

Condizendo com as atuais políticas da economia circular e do conceito NEXUS, buscando a mudança de paradigmas na gestão da água, o esgoto sanitário surge como um importante recurso hídrico para balancear a demanda por água potável. O tratamento e a reutilização desse recurso, mediante alternativas tecnológicas de maior

eficiência energética, dão suporte à implementação dos conceitos NEXUS água – energia (SALGOT & FOLCH, 2018).

Ao longo da história, as técnicas de tratamento de esgoto sanitário evoluíram muito, tendo o método de tratamento secundário e biológico completado 100 anos, em 2014, e se tornado referência internacional a partir da década de 1930. Devido ao surgimento de novas exigências de remoção de poluentes persistentes, técnicas de tratamento terciário surgiram com o intuito de reduzir, ainda mais, os níveis de nutrientes, sólidos em suspensão, microrganismos, entre outros (SALGOT & FOLCH, 2018).

Os sistemas convencionais de tratamento de esgotos sanitários são projetados, frequentemente, visando à remoção de compostos orgânicos, que geram efluentes com alta concentração de nutrientes, próxima à concentração do esgoto bruto. Diante disso, torna-se necessária a busca por tecnologias capazes de atingir maiores teores de remoção desses nutrientes, de forma a complementar os sistemas existentes. Uma gestão integrada dos efluentes de estações de tratamento de esgoto, considerando as práticas de reúso, aliando sistemas de recuperação de nutrientes e de produção de água de reúso, representa uma importante medida (MOTA & VON SPERLING, 2009).

Tecnologias de dessalinização ocupam um importante papel tanto na produção de água de reúso, para consumo humano, quanto para usos industriais e agrícolas. Considerando a grande quantidade de água salobra disponível e a possibilidade de reaproveitamento desse recurso, o estudo de processos de dessalinização econômica e tecnologicamente capazes de eliminar impurezas iônicas, produzindo água de reúso, é de grande interesse, por ser capaz de desenvolver sistemas hídricos sustentáveis (ARAR et al., 2014; WELGEMOED, 2005).

Segundo Feng et al. (2017), a deionização capacitiva se mostrou uma tecnologia promissora na purificação de soluções aquosas, promovendo efetiva remoção de contaminantes salinos e iônicos, através da eletrossorção com baixo potencial energético.

3.2 TECNOLOGIAS DE DESSALINAÇÃO

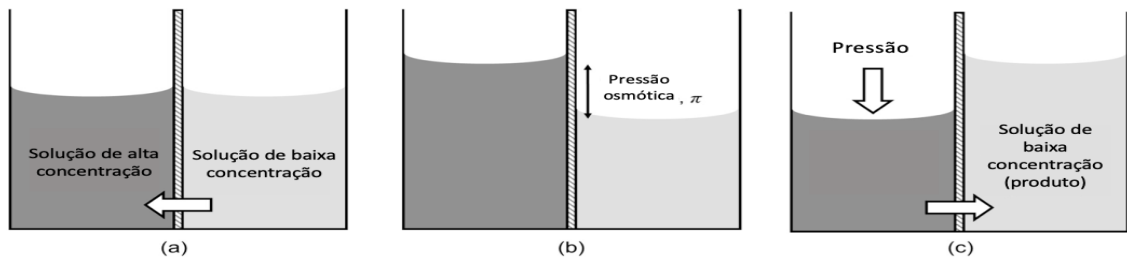
As tecnologias de dessalinização objetivam o fornecimento de água de qualidade para múltiplos usos, especialmente para o suprimento de água potável. Os três campos fundamentais utilizados na dessalinização são: processos químicos; tecnologias de membranas; e processos térmicos (ZORNITTA, 2015). Anis, Hashaikeh e Hilal (2019) classificam os processos de dessalinização em duas categorias: processos térmicos e de membranas. O primeiro separa o sal da água, com o auxílio de energia térmica; ao passo que, na dessalinização por membranas, a aplicação de uma pressão superior à pressão osmótica força a passagem da fase líquida, de uma região de alta concentração salina, para uma de concentração inferior, à medida que os sais são retidos.

Entre as tecnologias de dessalinização disponíveis, a osmose reversa, a destilação e a eletrodialise são as mais frequentemente difundidas (PORADA et al., 2013). Essas técnicas, largamente empregadas, são sucintamente explanadas nos tópicos a seguir.

3.2.1 Osmose reversa

O processo de osmose reversa (OR) consiste na separação de íons existentes na água salina, através da utilização de membranas semipermeáveis, que exige uma determinada pressão de alimentação para que a fase líquida supere a pressão osmótica da membrana. Esse é o processo mais, amplamente, utilizado, correspondendo a 70% do mercado voltado para a dessalinização (ZHAO, 2013).

Figura 1 - Esquema do processo de osmose (a), de equilíbrio osmótico (b) e de osmose reversa (c)



Fonte: Adaptado de M. Qasim et al (2019)

O processo difusivo da osmose é definido como um processo natural, no qual as moléculas de água se deslocam, de forma espontânea, de solução de baixa concentração de soluto (baixa pressão osmótica) para uma solução de alta concentração de soluto (alta pressão osmótica), através de uma membrana semipermeável, responsável por rejeitar solutos, permitindo, apenas, a passagem de moléculas de água (figura 1a).

O processo de osmose persiste até que um estado de equilíbrio osmótico é atingido e os potenciais químicos, através da membrana, ficam iguais (figura 1b). Quando a diferença de pressão aplicada é superior a diferença de pressão osmótica, por meio da membrana, as moléculas de água são pressionadas a fluir em direção inversa da do fenômeno de osmose natural, processo conhecido como osmose reversa (figura 1c) (QASIM et al., 2019).

O método exposto apresenta vantagens, quando comparado aos processos térmicos, devido ao menor consumo energético e a facilidade de operação (MEHTA et al., 2015). O método é capaz de remover 90% dos íons monovalentes e 95% dos íons divalentes presentes na água salina, resultando em alta redução da salinidade. Apesar disso, possui baixa taxa de recuperação de água, quando aplicado à águas com alta salinidade, geralmente inferior a 50% (CHUNG, 2018; TOMASINI et al., 2019).

Entre os problemas das técnicas de filtração por membranas, o depósito de materiais é um dos mais preocupantes, afetando o rendimento do processo; já que a

limpeza das membranas demanda alto custo, algo entre 5 a 20% do custo operacional total (TOMASINI et al., 2019).

Nesse íterim, é salutar, ainda, a necessidade de extenso pré-tratamento para: evitar o depósito de materiais; aumentar as taxas de fluxo; e potencializar a vida útil das membranas (MEHTA et al., 2015). O aperfeiçoamento de técnicas de pré-tratamento, em sistemas de tratamento de efluentes que utilizam a osmose reversa, é essencial, visto que essa etapa é crítica nesse tipo de processo e afeta, diretamente, depósitos nas membranas (ANIS, HASHAIKEH & HILAL, 2019).

3.2.2 Destilação

O Oriente Médio foi a primeira região a instalar usinas de dessalinização em larga escala, na década de 1950, correspondendo, hoje, conjuntamente ao Norte da África, cerca de 58% da capacidade total de dessalinização do mundo. Este setor é dominado por usinas de dessalinização térmica, constituindo-se, em torno, de 70% da operação de dessalinização na região do Golfo (ANIS, HASHAIKEH & HILAL, 2019).

O processo de destilação fundamenta-se na mudança de fase da água, implicando a utilização de uma quantidade considerável de energia em condições normais de temperatura e de pressão (o ponto de ebulição da água é igual a 100 °C a 1 atm). O seu ponto de ebulição pode ser alterado, regulando a pressão de modo a maximizar a produção de vapor de água sob condições controladas (ZHAO, 2013).

Entre os processos de dessalinização evaporativa, a destilação multiefeitos (MED) e a destilação multiestágio *flash* (MSF) são as mais, amplamente, utilizadas. Na MED, os processos de evaporação e condensação à pressão reduzida são aplicados, de forma alternada, em uma série de estágios sucessivos, no qual a evaporação ocorre na superfície externa dos tubos, que são aquecidos pela condensação do vapor em seu interior. O vapor produzido em um estágio flui para os tubos do próximo estágio e é utilizado para realizar o processo de evaporação subsequente, que requer menor pressão e temperatura (MAYOR, 2019).

A MSF aplica o princípio de destilação instantânea, que é a condução da água, previamente aquecida, sob alta pressão, por intermédio de câmaras sucessivas

(trocadores de calor em contracorrente), operando a pressões e temperaturas decrescentes. Conforme a água é introduzida em cada câmara, uma parcela da pressão é liberada e entra, rapidamente, em ebulição, resultando em evaporações súbitas. O vapor gerado é condensado nos tubos dos trocadores de calor e coletados em bandejas; como produto final, a água quente flui para os próximos estágios (DARAWSHEH, ISLAM & BANAT, 2019; MAYOR, 2019).

Tecnologias de dessalinização térmicas são mais intensivas, em termos energéticos, em consequência: do alto consumo necessário para o aquecimento da água; elevado custo com a manutenção, se comparadas a processos que utilizam membranas, como a osmose reversa, que requerem uma menor demanda energética, concentrada na etapa de bombeamento (ANIS, HASHAIKEH & HILAL, 2019).

3.2.3 Eletrodiálise

A eletrodiálise é uma tecnologia eletroquímica na qual membranas de troca iônica promovem a separação dos íons, por meio da aplicação de uma diferença de potencial elétrico. Processos de dessalinização, que utilizam essa tecnologia, são compostos por uma pilha de membranas de troca catiônica e aniônica, dispostas alternadamente com um ânodo e um cátodo posicionados nas extremidades opostas das pilhas (ZHAO, 2013).

O processo de eletrodiálise consiste em uma tensão elétrica, que é aplicada por eletrodos instalados em uma célula. Os íons migram para o sentido do eletrodo, eletricamente carregado com carga oposta. A partir disso, atravessam membranas de troca iônicas, resultando, assim, a sua separação, a partir do fluxo de concentrado em compartimentos alternados. Ao final do processo, duas correntes de água são geradas (uma purificada e outra concentrada) (CHUNG, 2018).

Esse processo tem sido amplamente utilizado no tratamento de águas salobras para consumo humano e industrial, bem como para dar suporte ao controle de poluição das águas (ZHAO, 2013). Porém, apresenta algumas limitações, como o alto consumo energético, quando aplicado ao tratamento de águas com baixas concentrações de íons, o que o torna inapropriado para o tratamento de águas com

baixa salinidade, em virtude da baixa condutividade elétrica (CHUNG, 2018; ARAR et al., 2014).

3.3 DEIONIZAÇÃO CAPACITIVA

3.3.1 Tecnologia de deionização capacitiva

A CDI despontou como uma atrativa alternativa tecnológica para a remoção de íons de efluentes, empregando princípios de capacitância da dupla camada elétrica para a eletrossorção de cátions e ânions. Essa tecnologia de dessalinização possui vantagens significativas, se comparada as demais, entre as quais se destacam: a operação sob baixas pressões e a temperatura ambiente; a não utilização de produtos químicos; a simples manutenção e a alta taxa de recuperação de água.

Os sistemas de CDI podem apresentar taxas de recuperação de água superiores a 90%, gerando menos salmoura concentrada, o que facilita sua disposição final, a partir de métodos, tais como as lagoas de evaporação (CHUNG, 2018; GAO et al., 2016; RUOTOLO, TEJEDOR-TEJEDOR & ANDERSON, 2015).

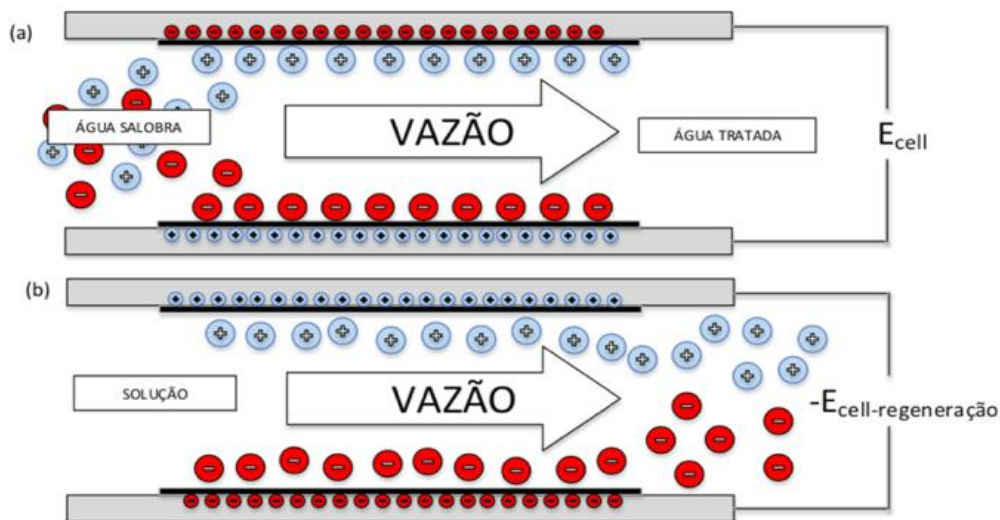
Essa tecnologia é extremamente eficiente na remoção de íons em águas com baixa salinidade. No processo, os íons são direcionados aos eletrodos, através do campo elétrico, e acondicionados ao capacitor de dupla camada elétrica (DCE). A dinâmica de remoção é estabelecida de acordo com a interação entre carga/descarga elétrica (dependente das capacitâncias e resistências elétricas e iônicas da célula), simultaneamente com o transporte de massa (RAMACHANDRAN et al., 2018).

No processo de deionização capacitiva, é aplicada uma tensão elétrica constante à superfície dos eletrodos de carbono porosos, dispostos em extremidades opostas. Os íons presentes na corrente salina de alimentação circulam, por meio de um espaçador isolante, de modo a evitar curto-circuito. Eles são imobilizados nos poros do eletrodo eletricamente condutivo, formando as DCE no interior dos poros intraparticulares, mecanismo responsável pela imobilização e extração dos íons da água salina. Quando o volume dos poros intraparticulares se encontram saturados e

a capacidade máxima de retenção de íons é atingida, a tensão aplicada é removida ou a polaridade é invertida, o que promove a dessorção dos íons. Como resultado, uma corrente de concentrado é gerada e o eletrodo de carbono é regenerado (PORADA et al., 2013).

A figura 2 apresenta o processo de formação da dupla camada elétrica, iniciado pelo aprisionamento de ânions ao eletrodo positivo, enquanto cátions são aprisionados ao eletrodo negativo, durante o processo de eletrossorção (a). No ciclo de regeneração (b), os íons são dessorvidos dos eletrodos e liberados em uma corrente de salmoura (ZORNITTA, 2015).

Figura 2 - Reprodução do processo de remoção de íons pelo CDI, no qual os íons são adsorvidos nos eletrodos durante o processo de purificação (a) e dessorvidos dos eletrodos durante a etapa de rejeito (b)



Fonte: ZORNITA (2015)

As etapas de carga (adsorção de sal) e de descarga (liberação de sal) constituem um ciclo completo de deionização capacitiva. Elas podem ser alternadas de modo a gerar água purificada e salmoura concentrada, respectivamente, constituindo uma dinâmica de fases periódicas de remoção e regeneração da célula. Inúmeras células CDI podem ser acrescentadas ao sistema, de modo a aumentar a capacidade de remoção iônica (CHUNG, 2018; KIM et al., 2015).

Além dos sistemas convencionais de CDI, o modelo de deionização capacitiva radial (RDI) tem sido amplamente utilizado. Ele é constituído por um sistema com *design* modular, baseado na utilização de supercapacitores. Esse sistema é composto de um ou mais cilindros, que são utilizados em série ou, paralelamente, permitindo, dessa forma, o tratamento de efluentes com alta salinidade.(CURAN, TECHNOLOGIES & POINT, 2015).

3.3.2 Modelos eletrostáticos da dupla camada elétrica

No fim da década de 60, a deionização capacitiva foi difundida, inicialmente, como “desmineralização eletroquímica da água”, por Blair e Murphy. O princípio de funcionamento do sistema foi fundamentado, de forma abrangente, mediante reações eletroquímicas. Posteriormente, constata-se que a principal fonte para a desmineralização eletroquímica é a capacitância dos eletrodos, ou seja, sua capacidade de armazenamento de energia.

Neste contexto, a hipótese da formação das duplas camadas elétricas (DCE) foi introduzida e utilizada para elucidar esse mecanismo capacitivo, como a formação de uma camada compacta de carga adjacente à superfície sólida do eletrodo; e uma camada difusa de íons de ambos os sinais, que se estendem por toda superfície (SHUI; ALHSEINAT, 2019).

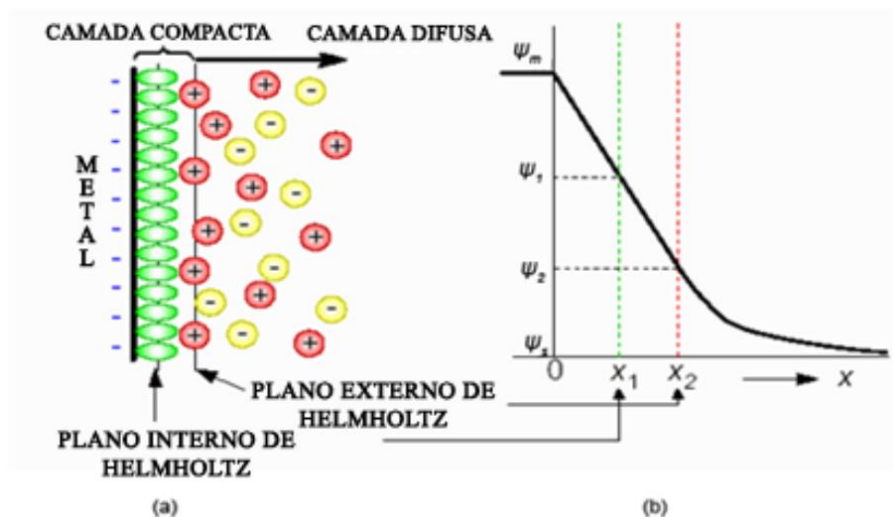
O conceito de dupla camada elétrica descreve a formação da interface carbono/ eletrólito nos poros dos eletrodos de carbono. O primeiro modelo, proposto por Helmholtz, em 1883, sugere que toda a carga superficial é compensada pela carga adsorvida a superfície. Com isso, os contra-íons (íons com carga oposta à da superfície do eletrodo) e os co-íons (íons com mesmo sinal de carga que a superfície) compensariam suas cargas localmente, somando carga zero (DELGADO et al., 2019).

Posteriormente, verifica-se que, assim, a estrutura da DCE seria descrita, de forma insuficiente, dado que os íons não se condensam em um plano próxima à superfície. Mas, sim, permanecem, de modo difuso, distribuídos, conforme retratado pela camada difusa por Gouy-Chapman, em 1913. O modelo retratava os íons como

cargas pontuais, prevendo, erroneamente, valores elevados de capacitância, em função das distâncias consideradas serem muito pequenas (PORADA et al., 2013).

Em 1924, o modelo foi aprimorado por Stern, admitindo que a DCE seria dividida da seguinte maneira: uma camada compacta de carga, próxima à superfície interna; e uma camada difusa de íons de ambos os sinais, que se estendem em direção à solução. Logo, a capacitância total pode ser calculada por meio da associação da região interna e da camada adjacente difusa da DCE (Figura 3) (ZORNITA, 2015).

Figura 3 - Representação da DCE (a) e da distribuição de potenciais nas camadas interna (X_1) e externa (X_2) de Helmholtz (b)



Fonte: ZORNITA (2015)

A elevada capacitância, específica das DCE, determinada pela capacidade de um eletrodo armazenar certa quantidade de carga, em relação a sua massa sob aplicação de um potencial elétrico, leva ao desenvolvimento de eletrodos baseados em carbono, dispositivos de acumulação de energia eletroquímica, com densidade de energia superior à das baterias convencionais.

Tendo em vista que o processo de eletrossorção é o responsável pela formação das DCE e, conseqüente, remoção das espécies iônicas da corrente aquosa, a razão entre o tamanho dos poros do eletrodo e a dimensão iônica das

espécies, na solução, impactam na formação da DCE. Dessa maneira, a capacitância da DCE é estabelecida pela acessibilidade dos íons aos poros (NOKED et al., 2010).

Em suma, a força eletrostática, produzida pela DCE, gera a atração dos íons em solução, sendo considerada propriedade essencial para definir o desempenho de um sistema CDI. Assim, a espessura da DCE pode sofrer impacto de algumas variáveis, em especial, a concentração da solução e a disponibilidade de um poro para eletrossorção, dado que quando um poro é muito pequeno não permite que os íons, existentes na solução, sejam adsorvidos na superfície do poro (ZORNITA, 2015).

Propriedades da interface eletrodo/eletrólito determinam sua eficiência de carga (razão entre a adsorção de sal sobre a carga do eletrodo) e a efetividade do processo de eletrossorção. Destacando-se o tamanho médio dos poros, à medida que o tamanho dos poros se aproxima ao tamanho do íon, a cinética de eletrossorção é reduzida, e a área superficial efetiva para adsorção íons (ZHAO et al., 2010).

3.3.3 Fatores de influência no desempenho do processo CDI

O desempenho do CDI depende de diversas características operacionais e de composição do sistema, desde propriedades do eletrodo, ou seja: área superficial, tamanho dos poros, potencial elétrico aplicado, bem como características da corrente aquosa, concentração e composição. As suas interações devem ser consideradas para a otimização do processo CDI (SHUI; ALHSEINAT, 2019).

3.3.3.1 Tensão elétrica e corrente aplicada

Parâmetros operacionais apresentam grande influência no desempenho da deionização capacitiva. Os métodos de operação, relacionados à carga e à tensão elétrica aplicada, causam consumos variados de energia nesses sistemas (HAWKS et al., 2018). Os métodos de operação mais empregados são: tensão constante (CV) e corrente constante (CC).

Bales et al. (2019) demonstram que a adsorção, no modo CC, fornece um produto final com concentração iônica mais estável que o método CV. A operação, no

modo CV, mostra-se mais eficaz na remoção de íons, se comparada com o modo CC. Por outro lado, esse sistema, operando no modo CC, obteve maior eficiência de carga, ou seja, requer aplicação de uma carga elétrica menor para promover a remoção dos íons, resultando em um consumo, significativamente, menor (CHOI, 2015).

No que concerne à tensão elétrica aplicada pelos eletrodos, sabe-se que quanto maior a tensão elétrica aplicada, maior será a eletrossorção dos íons e, conseqüentemente, a eficiência de remoção iônica. Porém, na prática, tensões baixas, inferiores a 1,43 V, são utilizadas para prevenir reações eletroquímicas, como a eletrólise da água, que diminui a eficiência de carga (CHUNG, 2018).

Os testes realizados por Brotto (2017), utilizando uma solução salina com concentração de 0,5 g.L⁻¹ de NaCl, aplicando tensões de 0,8 V, 1 V e 1,2 V, teve, como resultado, uma concentração de sais mantida constante, ou seja, não foi observada a ocorrência do processo de dessalinização. Além disso, ocorreu um decréscimo na capacidade de adsorção dos eletrodos em voltagens inferiores a 1,2V. Porém, tensões de carga inferiores inibiram a oxidação dos eletrodos a base de carbono (LU, CAI & WANG, 2017). Hu et al. (2018) demonstraram que em voltagens entre 1,0 e 1,7 V são obtidas maiores capacidades de remoção iônica.

3.3.3.2 Geometria das células CDI e modos de operação do sistema

Devido à sua natureza multifísica, a escolha do método operacional pode afetar, drasticamente, sua performance. O sistema CDI é capaz de operar em diferentes configurações, classificadas quanto ao fluxo do fluído. As principais configurações de operação são com recirculação e em batelada.

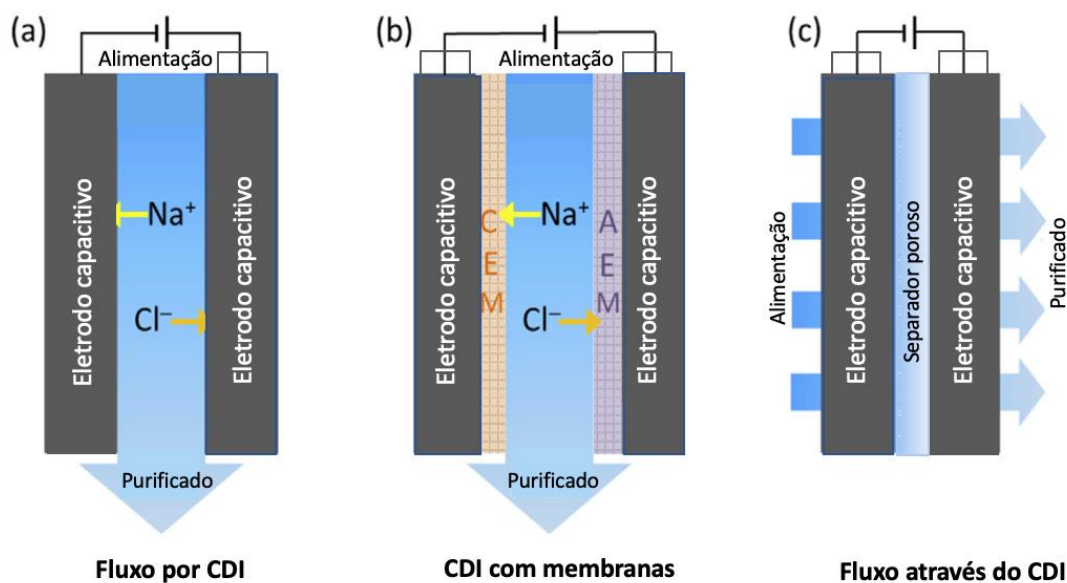
A operação com recirculação é feita com a utilização de um único recipiente para abrigar todas as correntes de água do sistema, o qual é alimentado a partir desse mesmo recipiente enquanto o efluente das células CDI retorna ao reservatório de alimentação. Esse processo não é representativo das necessidades do mundo real, visto que os sistemas de tratamento de água, frequentemente, envolvem fluxos de água. No processo em batelada, por outro lado, a água é direcionada para a célula CDI de um reservatório de alimentação. Após o ciclo, a água segue para um

reservatório de saída. Esse modo de operação é mais comum e apresenta maior eficiência em situações práticas, uma vez que a água tratada passa pela célula CDI uma única vez, ao invés de ser reciclada várias vezes (PORADA et al., 2013; TANG et al., 2019).

O desenvolvimento de novas geometrias de células CDI, por meio da variação do sentido do fluxo, no interior do CDI, exibe, como principal objetivo, otimizar sua eficiência de adsorção de íons. Destacando-se as geometrias de células de fluxo por CDI, fluxo através do CDI e CDI com membranas (figura 4), vale ressaltar que, dentre elas, a mais antiga e largamente implantada é a de fluxo por CDI. Nela, a corrente aquosa flui em fluxo axial, mediante dispositivo adjacente aos pares de eletrodos, através de um espaçador dielétrico.

A configuração de fluxo possui algumas limitações técnicas, salientando o prolongado tempo de difusão do espaçador para o eletrodo, sua elevada resistência interna, devida a necessidade de um espaçador, relativamente espesso, entre os eletrodos, e a utilização insuficiente da capacidade de adsorção dos eletrodos de carbono (ZHANG et al., 2019b).

Figura 4 - Concepções típicas de equipamentos CDI: Fluxo por CDI (a), CDI com membranas (b) e Fluxo através do CDI (c)



Fonte: Adaptado de TANG (2019)

Em células CDI, com geometria de fluxo através dos eletrodos, a água de alimentação é direcionada: perpendicularmente, aos eletrodos; e, paralelamente, a direção do campo elétrico aplicado, ou seja, diretamente por entre os poros maiores dos eletrodos. Esse design se destaca para eliminar a necessidade de empregar uma camada separadora entre as camadas de eletrodos, permitindo a redução da espessura do espaçador, resultando em células mais compactas. Essa condição proporciona uma resposta mais rápida do sistema, com menor resistência iônica da célula e potencial de dessalinização mais elevado, devido, principalmente, à redução do tempo de difusão que controla a remoção de sal entre os eletrodos (BIESHEUVEL; HAMELERS; SUSS, 2015).

No processo de deionização capacitiva, a incorporação de membranas de troca iônica, empilhadas entre os eletrodos e o espaçador, mitiga fenômenos que podem ocorrer quando uma tensão elétrica é aplicada ao sistema, no qual co-íons, íons com a mesma carga que a superfície do eletrodo, podem ser expelidos dos eletrodos com o intuito de equilibrar a tensão de carga aplicada. Como resultado, a fração de carga transportada não é, diretamente, convertida na fração de íons adsorvido no eletrodo, comprometendo à eficiência de carga do processo de eletrossorção.

As células com membranas são capazes de elevar, substancialmente, a performance da dessalinização, se comparadas às células CDI usuais, podendo aumentar: a eficiência de adsorção de sal em 27 a 56% e a eficiência de carga em 69 a 95%, dependendo das condições operacionais (CHUNG, 2018).

3.3.3.3 Carga hidráulica

Parâmetros operacionais, tais como a vazão, desempenham efeitos sobre o desempenho de sistemas CDI, em termos de concentração de sais na corrente de saída da célula. A diminuição da vazão gera maior tempo de residência o fluido no interior da célula e, conseqüentemente, maior tempo de eletrossorção dos íons pelos eletrodos, resultando redução da concentração de íons na corrente de saída. Todavia, o tempo de retenção, ou seja, período de tempo no qual a água está em contato com os eletrodos no interior das células, deve ser balanceado, considerando a limitação

na capacidade de remoção de íons pelos eletrodos. Maior tempo de eletrossorção é benéfico caso os eletrodos ainda não tenham atingido seu ponto de saturação; caso contrário, os poros presentes na superfície do eletrodo já não estão mais disponíveis para eletrossorção, ocasionando, assim, um aumento da concentração de sais na corrente de saída (PORADA et al., 2012).

A taxa de fluxo em experimentos utilizando passagem única estipula o tempo em que os íons podem interagir com os eletrodos. Logo, vazões mais baixas resultam em maiores eficiências de remoção. Portanto, isso deve ser ponderado, visto que a vazão possui associação favorável à capacidade de adsorção iônica, à eficiência de carga e à relação inversa com o consumo de energia (CHUNG, 2018).

Em sistemas, operando em batelada, taxas de fluxo mais baixas são preferíveis, uma vez que é necessário tempo de contato para que o processo de eletrossorção seja efetivo. Entretanto, taxas de fluxo muito baixas tendem a criar zonas mortas na região espaçadora, comprometendo o desempenho do equipamento (TANG et al., 2015).

3.3.3.4 Características da água de alimentação e a Seletividade de eletrossorção

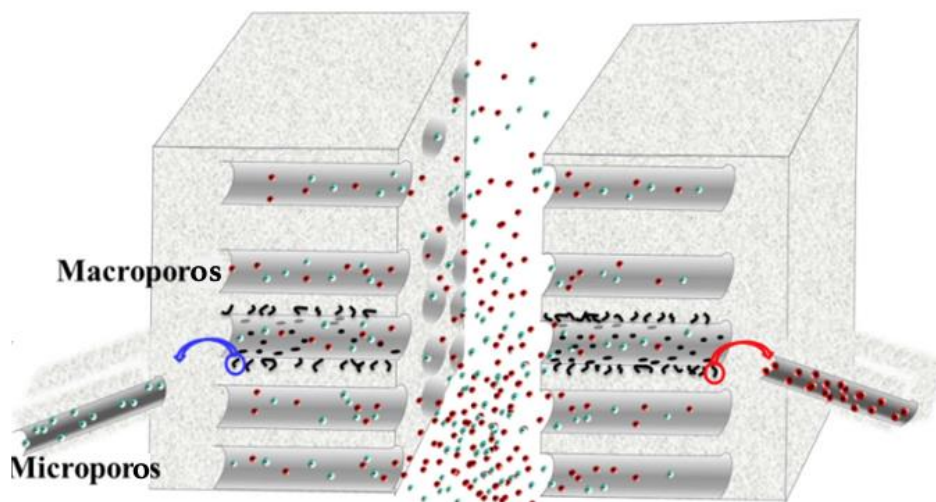
Conforme o modelo descrito pela teoria de Gouy-Chapman-Stern, a capacidade da dupla camada difusa desempenha importante papel na melhoria do processo de eletrossorção, aumentando à medida que a concentração da solução aumenta (MOSSAD; ZOU, 2012; STERN, 1924). Chung (2018) identificou que, em uma solução com NaCl, conforme a concentração do soluto aumentava, a capacidade de adsorção de sal também aumentava.

A seletividade de remoção de íons, em soluções multissolutas, é determinada por diferentes propriedades físicas e químicas dos íons, dentre eles: a carga iônica, o raio iônico e a concentração de cada íon na solução. Íons divalentes são removidos sobre íons monovalentes, em virtude da sua carga. Já, em soluções com íons de mesma carga, o íon com raio iônico menor é, preferencialmente, adsorvido sobre o íon com raio iônico maior (TSAI et al., 2021).

Na solução, a concentração molar dos íons determina um papel importante na sua seletividade em um ambiente competitivo. Porém, as concentrações do soluto devem estar relacionadas ao tamanho dos íons na solução e no tamanho médio dos poros dos eletrodos. Em soluções, cujos poros dos eletrodos são menores que o tamanho do íon, sua adsorção é impedida (HOU; HUANG, 2013; NOKED et al., 2010).

As interações entre os íons e os poros dos eletrodos são responsáveis pelo carregamento das duplas camadas elétricas, em especial, as interações íon-microporo. Nos eletrodos, existem dois tipos diferentes de poros: macroporos e microporos. Os macroporos são vias de transporte entre os íons; já os microporos são onde os íons são adsorvidos (figura 5). Os microporos são altamente afetados pelas características dos íons, especialmente, no que se refere à carga e ao volume. Motivo pelo qual a escolha das características do eletrodo, baseado na composição da água que será dessalinizada é de suma importância (DELGADO et al., 2019).

Figura 5 - Transporte dos íons através do macroporos em direção aos microporos onde os íons são adsorvidos



Fonte: Adaptado de DELGADO et al. (2019)

Em relação aos fatores ambientais, a temperatura influencia no desempenho e na eficiência de adsorção de sais em sistemas CDI. Em condições de temperatura mais elevada (em torno de 27°C), a eficiência de adsorção de sal é reduzida. Entretanto, maiores cinéticas de eletrossorção são observadas nessas condições. O pH não apresenta influências significativas no desempenho de sistemas CDI (CHUNG, 2018).

3.3.3.5 Propriedades do eletrodo

A composição dos eletrodos é uma componente chave no desempenho de dessalinização do CDI. Suas propriedades e seus mecanismos de armazenamento de íons determinam seu desempenho eletroquímico. A escolha do material deve considerar, sobretudo, as seguintes propriedades: aumento da área de superfície específica (aumenta os locais de adsorção de íons), alta condutividade, hidrofiliabilidade, estabilidade eletroquímica com oscilação de tensão e pH (garante a estabilidade operacional do sistema) e a capacitância do material (capacidade do eletrodo em armazenar a carga elétrica) (ZHAO et al., 2020).

Usualmente, utiliza-se materiais à base de carbono para a fabricação de eletrodos, em especial, o carvão ativado. Dentre as técnicas para ampliar suas propriedades de adsorção é empregada o empilhamento de eletrodos, expandindo sua área de superfície disponível. Alguns parâmetros de composição e operação, que impactam o desempenho de eletrossorção dos elétrodos, com destaque na literatura são resumidos na Tabela 1 (MAHESHWARI; AGARWAL; SOLANKI, 2020).

Tabela 1 - Parâmetros de composição e operação que impactam o desempenho dos eletrodos

Parâmetros	Intervalos	Efeito
Tensão elétrica	0.4 – 2.4 V	Estudos indicam que melhores resultados são encontrados em tensões inferiores a 1,23V.
Tamanho	2 – 10 cm	O aumento do tamanho do eletrodo indica melhora em seu desempenho.
Empilhamento	1,2,3,5	Células com alto grau de empilhamento aumentam seu desempenho.
Tamanho do íons	Menor	Íons de tamanho menor são adsorvidos mais rapidamente em relação aos íons maiores.
pH	Neutro	A variação pode afetar profundamente o desempenho de estabilidade das membranas de troca iônica a longo prazo.

Fonte: Adaptado de MAHESHWARI; AGARWAL & SOLANKI (2020)

Devido ao fato de o processo de eletrossorção ocorrer na superfície do eletrodo, sua área superficial específica exerce grande influência em seu desempenho. Células com alta área superficial específica, disponível no eletrodo, associada à adequada distribuição de tamanho dos poros em sua superfície, permite maior acessibilidade dos íons, determinando o desempenho eficiente do CDI no processo de eletrossorção (ADRIANE et al., 2020).

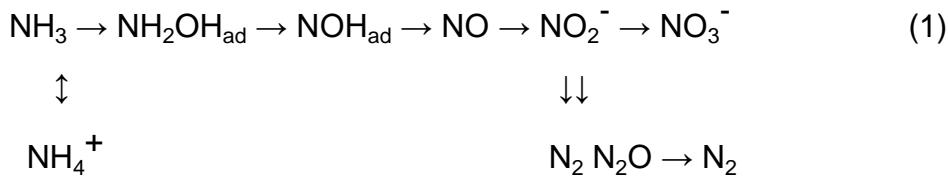
3.3.4 Reações eletroquímicas de decomposição de compostos nitrogenados

O processo de deionização capacitiva consiste na adsorção dos íons contidos na corrente aquosa, mediante a formação de uma dupla camada elétrica (DCE), processo no qual não ocorre transferência de elétrons através da interface carbono / eletrólito.

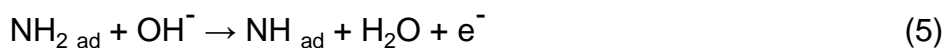
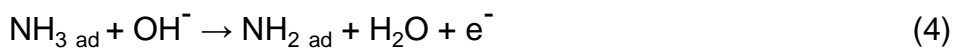
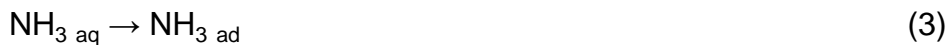
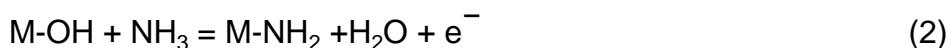
O mecanismo de armazenamento de carga na DCE é conhecido como um processo não faradaico. Idealmente, neste processo não ocorrem reações de redução e de oxidação, conseqüentemente, a resposta eletroquímica é estritamente capacitiva e reversível, sem contribuição faradaica. Entretanto, em aplicações práticas, sabe-se que processos faradaicos ocorrem na superfície ou no interior dos eletrodos. Em processos faradaicos ocorre a transferência de carga entre a interface carbono /

eletrólito, resultando na ocorrência de reações de oxidação no ânodo, e reações de redução no cátodo (TANG et al., 2017; ZHANG et al., 2018, 2019).

Dentre os compostos existentes em efluentes sanitários capazes de sofrerem decomposição eletroquímica, através de processos faradaicos, destacam-se: o nitrogênio amoniacal encontrado nas formas de amônia (NH_3); e íon amônio (NH_4^+), no qual a predominância de uma espécie frente à outra é dependente do pH e da temperatura do efluente. Seu processo de decomposição leva à formação de múltiplos compostos, como: N_2 , óxidos nitrogenados, nitrito e nitrato, como indicado pela equação 1 (MAIA; JAMBO; GOMES, 2017).



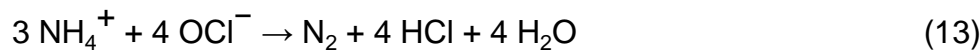
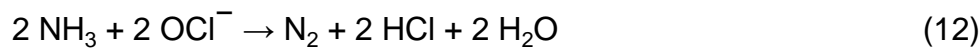
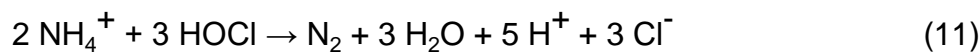
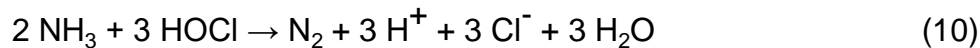
O potencial de carga aplicado, bem como o pH da solução, são determinantes na seletividade dessas reações, em meio alcalino, a espécie NH_3 é prevalente. A decomposição eletrolítica do nitrogênio amoniacal segue distintos mecanismos, com previa adsorção da amônia do ânodo e formação de adsorbatos, que são, posteriormente, oxidados, preferencialmente, a N_2 (CANDIDO, 2010).



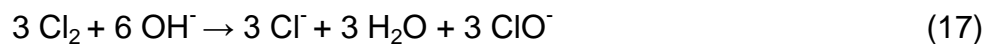
Em meio ácido ($\text{pH} < 7$), encontra-se, predominantemente, o íon amônio, com decomposição eletroquímica direta à N_2 : (CANDIDO, 2010)



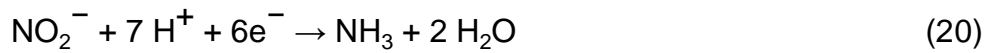
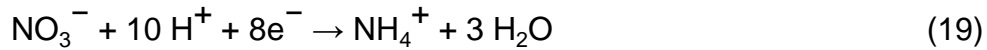
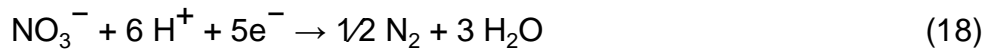
A presença de íons cloreto gera aumento de agentes oxidantes indiretos, tais como o HOCl e o OCl^- , acelerando o processo de eletro-oxidação indireta por cloro no ânodo, transformando a amônia e o íon amônio a N_2 : (CANDIDO, 2010; BRIGIDO, 2017).



Os íons cloreto são formados através das equações 14 a 17 (CANDIDO, 2010; LI et al., 2017).



No decorrer do processo eletrolítico, reações paralelas podem ocorrer, promovendo a formação dos íons nitrito, nitrato e óxidos nitrogenados no ânodo (CANDIDO, 2010; LI et al., 2017).



Entretanto, salienta-se que a formação de óxidos nitrogenados como consequência do processo de eletrólise é nula ou desprezível, já os íons nitrito e nitrato são sujeitos à redução no catodo. A ocorrência de reações de oxidação e de redução na superfície dos eletrodos, bem como a eficiência no qual este processo se dará, depende de diversos fatores, em especial: aos valores de potencial de corrente elétrica aplicada, pH da solução, e o material dos eletrodos (CANDIDO, 2010).

4. MATERIAL E MÉTODOS

Este estudo foi do tipo experimental, no qual, através das eficiências de remoção de compostos iônicos presentes em efluente terciário, buscou-se avaliar a influência de parâmetros operacionais e físico-químicos na eficácia do processo RDI no tratamento avançado (desmineralização) para produção de água de reúso a partir de esgoto sanitário.

4.1 ÁREA DE ESTUDO

A pesquisa foi desenvolvida nas instalações da Estação de Tratamento de Esgoto Araçás (ETE Araçás), da Companhia Espírito-santense de Saneamento – CESAN. A ETE Araçás possui um sistema de tratamento composto por lodos ativados de faixa convencional, modalidade UNITANK, com vazão de projeto de 400 L/s. O efluente flui para o tanque anóxico, tanques de aeração e, posteriormente, para o sistema de decantação. O efluente tratado, oriundo da estação de tratamento, alimentou o sistema piloto de deionização capacitiva radial (RDI) (Figura 6).

Figura 6 - Sistema de Tratamento ETE Araçás



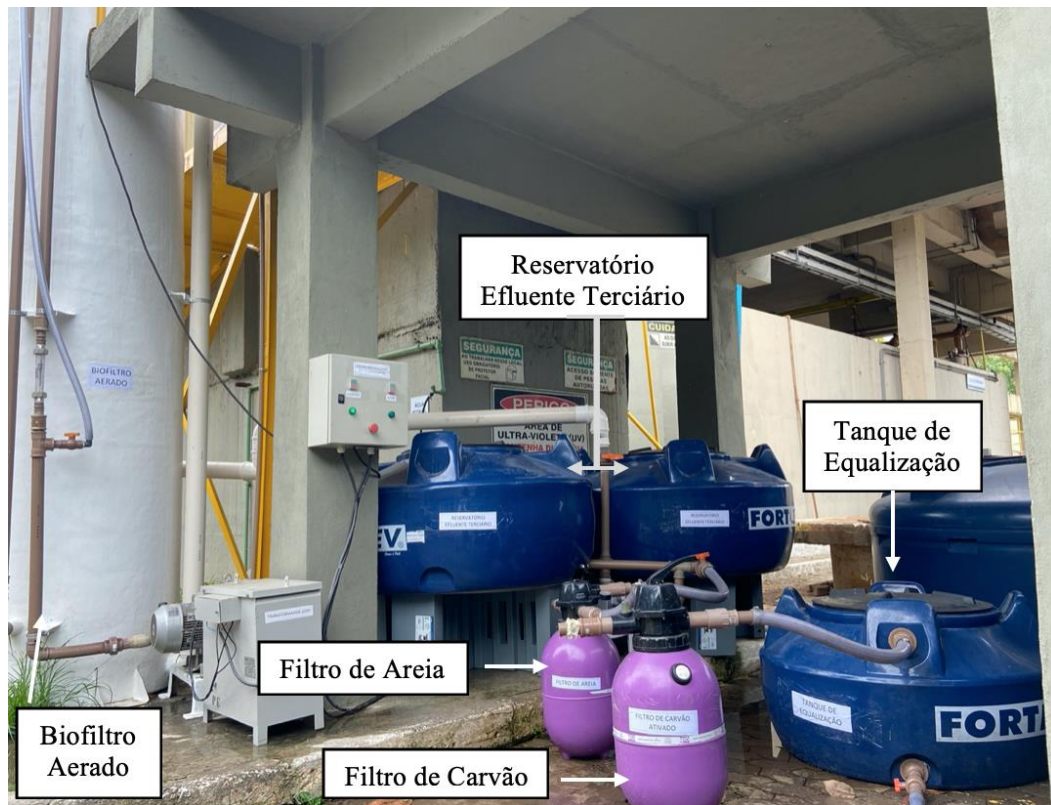
Fonte: AEGEA (2020)

De modo a se atingir os requisitos de qualidade requeridos pelo sistema de RDI, o efluente tratado da ETE Araçás foi direcionado ao sistema de pré-tratamento do piloto RDI composto por: um biofiltro aerado submerso, um filtro de carvão, um filtro de areia e um tanque de equalização (Figura 7). Estes elementos são explicados a seguir:

- biofiltro aerado submerso: o sistema possui altura total de 3,20 m, 1,20 m de diâmetro e 2,4 m de altura do leito suporte. Com volume total de leito de 2,71 m³, composto por poliestireno, granulado com granulometria média de 2,2 mm. O sistema possui aeração mecânica, por meio de um soprador de ar com tecnologia de canal lateral, de estágio simples e fluxo de ar de 50 a 230 m³/h. O biofiltro aerado submerso recebe carga volumétrica nominal média de DBO de 7,73 kgDBO/m³.d.;
- filtro de areia: filtro rotomoldado em polietileno, com diâmetro de 35 cm e altura total de 79 cm. O filtro possui área filtrante de 0,09 m², preenchido com areia, tendo diâmetro médio de 0,7 a 1,7mm. A taxa superficial de aplicação média, neste sistema, foi de 24,44 m³/m².h;
- filtro de carvão: filtro rotomoldado em polietileno, com diâmetro de 35 cm e altura total de 79 cm. O filtro possui área filtrante de 0,09 m², preenchido com carvão ativado com granulometria de 2,4 a 2,9mm. A taxa superficial de aplicação média, neste sistema, foi de 20,22 m³/m².h;
- tanque de equalização: consiste em um reservatório fabricado em polietileno, tendo volume de 500 L e tempo de detenção hidráulica variando de 0,60 a 1,39 horas, a depender da vazão de teste aplicada.

A função do biofiltro aerado submerso foi melhorar a qualidade do efluente da ETE Araçás, através da remoção complementar de SS, DBO e N-NH₄⁺ (nitrificação). A associação de filtro de carvão (adsorção de compostos orgânicos e remoção de cor) e filtro de areia (remoção de sólidos em suspensão), antes do equipamento de RDI, objetivou a adequada proteção das membranas e eletrodos, componentes sensíveis, até mesmo, a baixas concentrações de matéria orgânica.

Figura 7 - Sistema de pré-tratamento do piloto RDI



Após o processo de filtração, o efluente terciário era encaminhado para um tanque de equalização para alimentação do sistema RDI, com volume de 500 L. Na sequência, as correntes de água purificada, de água de rejeito e água da limpeza dos cilindros de RDI, eram encaminhadas para diferentes reservatórios (Figura 8).

Figura 8 - Reservatórios correntes de saída do RDI



4.2 EQUIPAMENTO DE DEIONIZAÇÃO CAPACITIVA RADIAL S-10

Esta pesquisa utilizou o equipamento de Deionização Capacitiva Radial (RDI), modelo S-10 (Figura 9), desenvolvido pela empresa Atlantis Technologies. Esse sistema possui *design* modular e é baseado na utilização de supercapacitores, que operam em tensão de corrente constante.

O equipamento é dotado de vários cilindros, que podem operar em série ou em paralelo, de acordo com a estratégia operacional, previamente definida. Para tanto, possui um sistema de controle dos fluxos de entrada, limpeza e rejeito, além de sistema automático de registro de dados sobre algumas variáveis de estado (fluxo, tensão elétrica, corrente elétrica e condutividade), permitindo o monitoramento durante todo o processo.

Figura 9 - Equipamento RDI modelo S-10

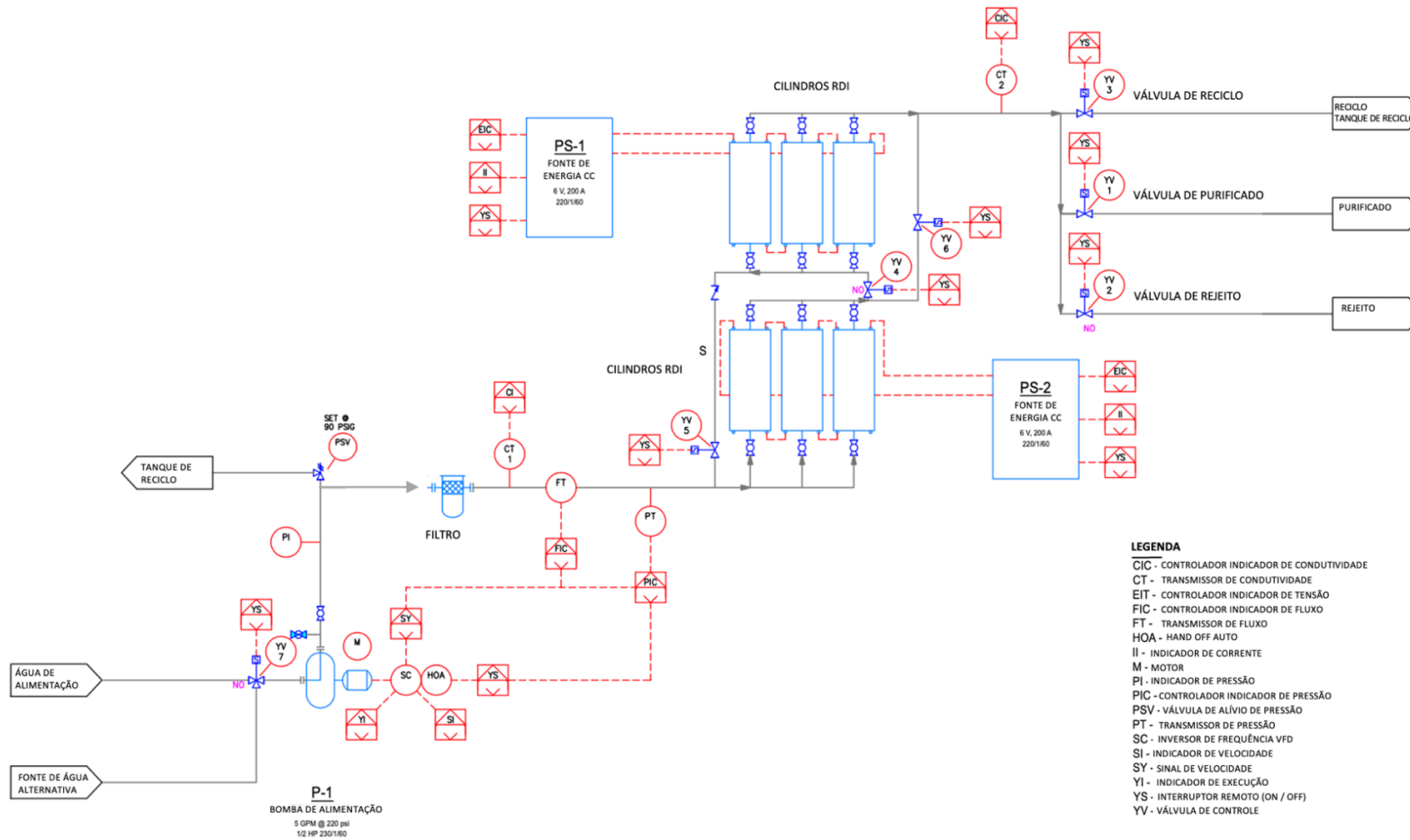


O equipamento RDI S-10 utilizado é composto pelos seguintes componentes (figura 10 e 11):

- painel de Controle Elétrico: abriga o interruptor de fornecimento elétrico, disjuntores, controlador de lógica programável (PLC), transmissão de energia e fiação de sinal para todos os componentes elétricos do sistema;
- cilindros RDI: dispositivos de dessalinização que usam baixo campo elétrico de tensão de corrente constante (CV) para remover os sais da água de alimentação. O conjunto possui 6 cilindros, que podem funcionar, hidraulicamente, tanto em paralelo como em série, sendo munidos de válvulas para ajustar a configuração do fluxo de água desejada (figura 12). Neste teste optou-se por utilizar 2 conjuntos de 3 cilindros, operando em série, conforme apresentado na figura 12. Nesta configuração a água flui, primeiramente, através dos cilindros 1, 2 e 3 (passe 1) e são direcionados aos cilindros 4, 5 e 6, completando o segundo passe. O objetivo de definir esta configuração de fluxo foi por buscar atingir maior eficiência de remoção iônica pelo equipamento RDI;
- estrutura metálica: estrutura de aço galvanizado para acomodar os cilindros e todos os outros componentes do sistema;
- fornecimento de energia ao processo: fonte de tensão de corrente constante com polaridade, automaticamente, reversível com base nas configurações temporais memorizadas no PLC;
- bomba: bomba de palhetas rotativas de deslocamento positivo Procon Série 3 125GPH Inox 316;
- filtro: filtro em polipropileno reforçado (594 mm de altura e 184 mm de diâmetro), preenchido com elemento filtrante em polipropileno de 10 polegadas, e grau de filtração de 5 micra;
- válvula de controle de fluxo: controla o sentido do fluxo de água através do sistema;
- interface homem máquina (IHM): montada na frente do painel de controle elétrico, com tela sensível ao toque, permite ao operador controlar e monitorar o processo;

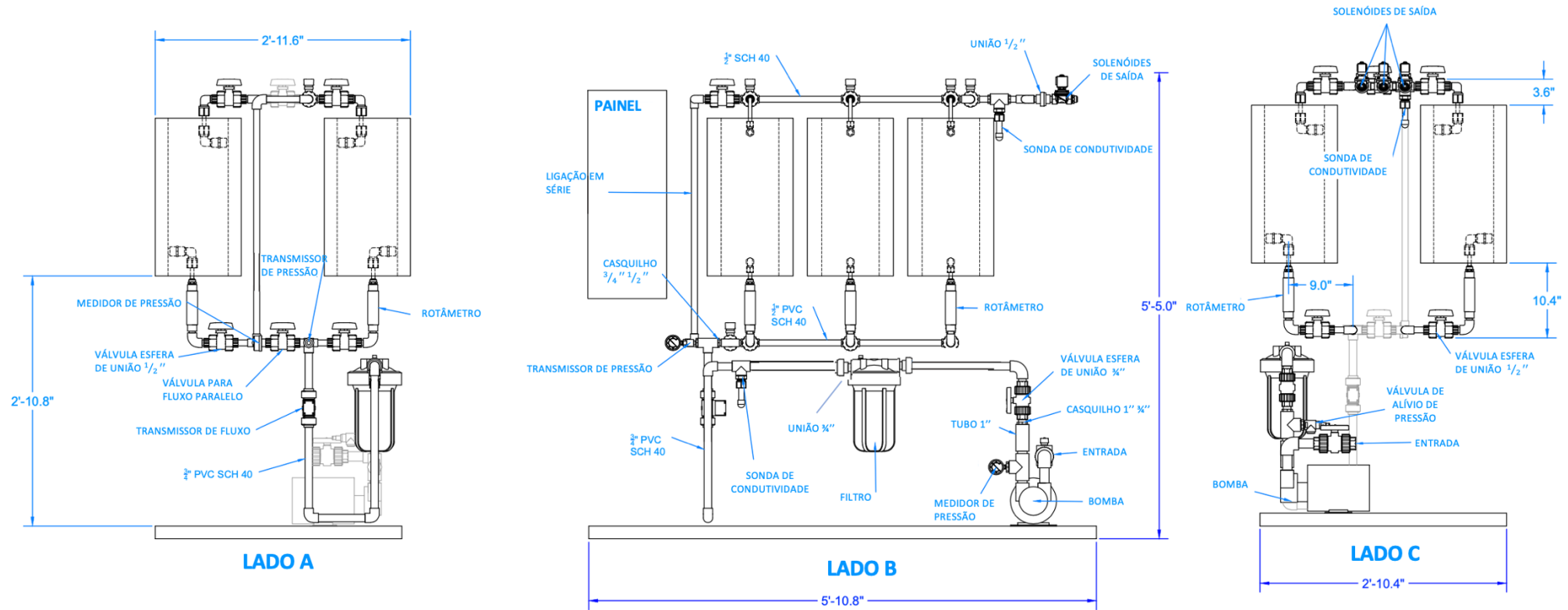
- sensor de condutividade elétrica: mede a condutividade de entrada e de saída da água e transmite um sinal de 4 a 20 mA para o PLC;
- sensor de pressão: mede a pressão da água do sistema e transmite um sinal de 4 a 20 mA para o PLC;
- sensor de vazão: mede a vazão de água (litros por minuto) que flui através do sistema e transmite um sinal de 4 a 20 mA para o PLC;
- válvula de alívio de pressão: válvula de mola que abre um caminho para drenar se a pressão na linha exceder o valor limite de pressão pré-definido;
- linha de alimentação: fornece água para o sistema;
- linha de purificado: tubulação de água que direciona a água tratada ao reservatório de água purificada;
- linha de rejeito: tubulação que coleta a água do "Ciclo de Rejeito" e a direciona ao reservatório de rejeito;
- linha de reciclo: tubulação que conduz a água do tanque de reciclo ao RDI, em caso de operação com esta configuração;
- válvulas solenoides: controla se a água será direcionada para a linha de água purificada ou linha de rejeito, com base nas configurações temporais no PLC.

Figura 10 - Diagrama de processo e instrumentação do equipamento RDI S-10



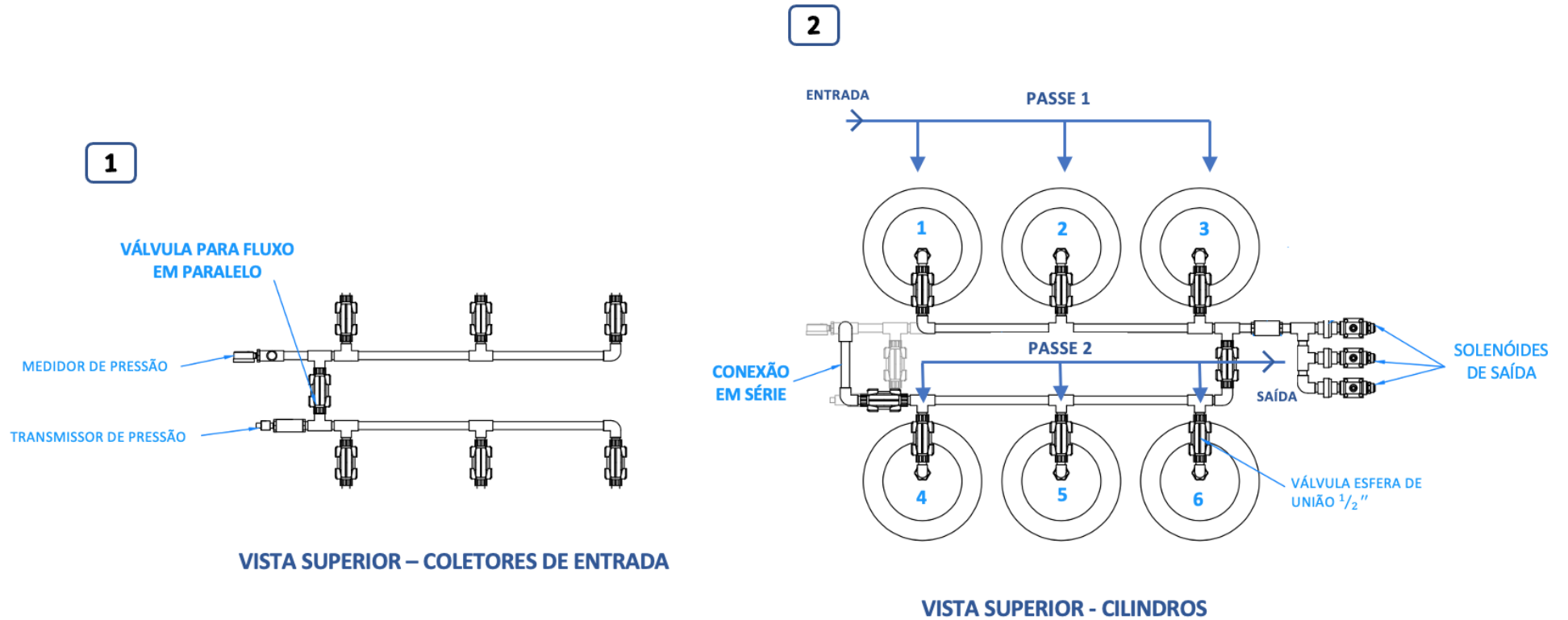
Fonte: Adaptado de Atlantis Technologies (2020)

Figura 11 - Layout do equipamento RDI S-10



Fonte: Adaptado de Atlantis Technologies (2020)

Figura 12 - Configurações de fluxo de água em paralelo (1) e em série (2) do equipamento RDI S-10



Fonte: Adaptado de Atlantis Technologies (2020)

O equipamento possui sistema de navegação com tela sensível ao toque, cuja tela inicial apresenta (figura 13):

- à esquerda, a lista de submenus IHM disponíveis;
- ao centro, o protocolo operacional ativo, a etapa ativa do protocolo operacional atual, e o tempo restante da etapa ativa;
- à direita: o botão de “início” para iniciar o protocolo operacional definido, o botão “parar” finaliza o protocolo operacional em andamento, e o botão “manual” responde quando o operador pressiona o botão de partida ou parada no modo manual.

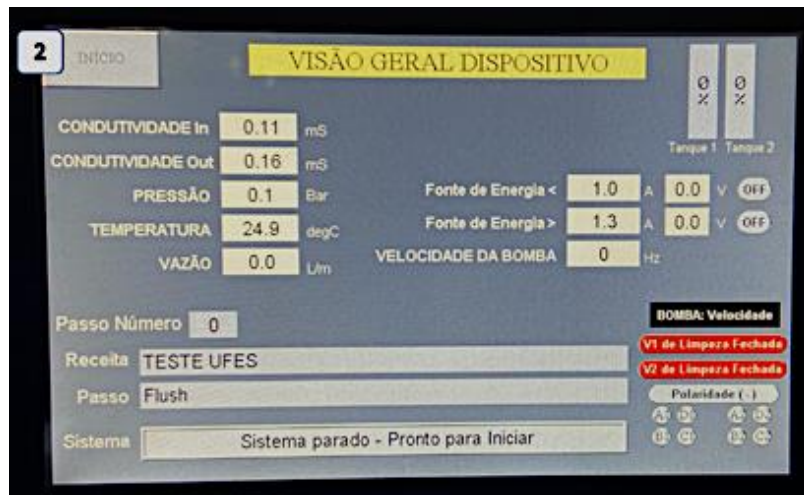
Figura 13 - Tela inicial da Interface homem máquina (IHM) do RDI S-10



A tela geral permite monitorar, em tempo real, os seguintes parâmetros (figura 14):

- à direita- corrente de saída de fornecimento de energia, a tensão elétrica aplicada, a velocidade da bomba e a configuração das válvulas solenoides;
- à esquerda- condutividade de entrada e saída, pressão, temperatura (o equipamento RDI S – 10 não continha transmissor de temperatura, impossibilitando seu monitoramento) e vazão;
- na parte inferior- lista o número da etapa em execução, o nome do protocolo operacional e o nome da etapa em execução;
- na parte inferior à direita- indica os cilindros em que os relés de saída estão fornecendo energia e a polaridade configurada.

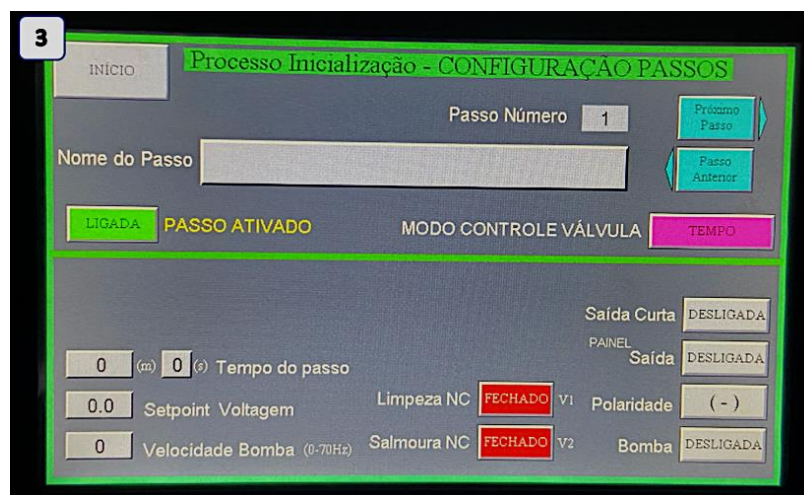
Figura 14 - Tela geral da Interface homem máquina (IHM) do RDI S-10



A tela de inicialização de protocolo operacional (figura 15) permite edição dos parâmetros operacionais de cada etapa do ciclo de tratamento. Além disso, armazena configurações de todas as etapas que constituem um ciclo de tratamento, sendo gravadas e inicializadas no menu inicial.

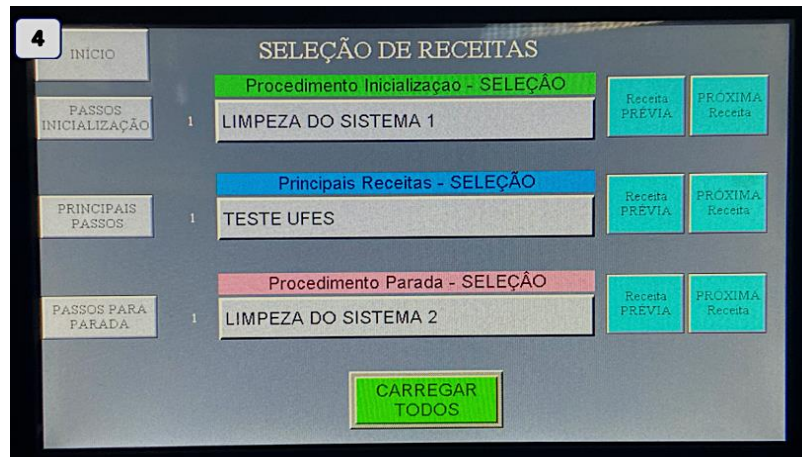
Os parâmetros do sistema que podem ser configurados são: nome da etapa, tempo de execução da etapa, tensão elétrica aplicada, velocidade da bomba, estado das válvulas solenoides, fornecimento de energia pelo sistema, a polaridade aplicada, e o estado de funcionamento da bomba. Apesar do equipamento possuir três válvulas solenoides, o sistema permite a configuração apenas das válvulas 1 e 2.

Figura 15 - Tela de inicialização e de seleção de protocolos operacionais



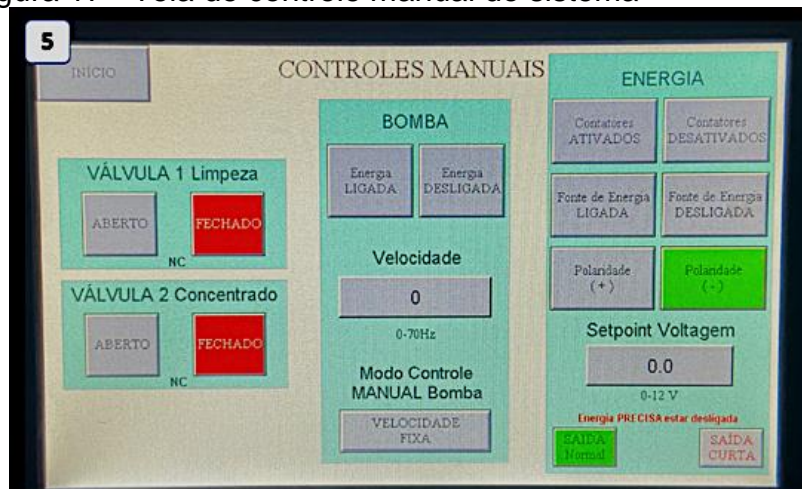
A tela de seleção possibilita que o operador alterne entre os protocolos operacionais pré-definidos. Quando selecionado e carregado um determinado protocolo, este entra em modo de operação imediatamente (figura 16).

Figura 16 - Tela de seleção dos protocolos pré-definidos



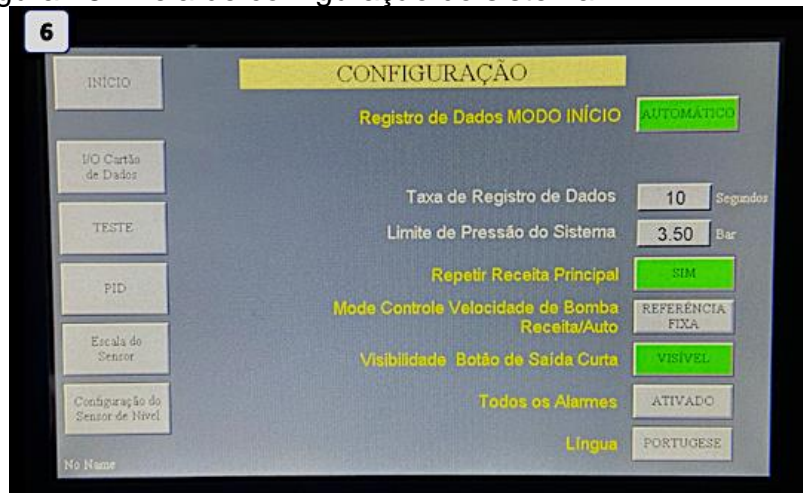
Na aba de controle manual (figura 17), o operador é capaz de executar componentes individuais do sistema, em distintas configurações, para fins de soluções de problemas ou desenvolvimento de novas configurações. O controle manual não pode ser alternado quando o sistema está operando em modo automático.

Figura 17 - Tela de controle manual do sistema



A tela de configurações (figura 18) fornece parâmetros de controle de operação geral do sistema, permitindo a definição de indicadores, como: frequência de registro de dados, pontos de limite de pressão e repetição do protocolo operacional selecionado.

Figura 18 - Tela de configuração do sistema



No presente estudo, o RDI foi operado pelo método de batelada, em que o efluente terciário era bombeado do reservatório de entrada do processo e, posteriormente, encaminhado para os respectivos reservatórios das correntes de saída. Dessa forma, a água tratada passava pelo dispositivo uma única vez, ao invés de ser reciclada continuamente.

Adotou-se a estratégia de aplicação de tensão constante, com monitoramento da corrente aplicada no sistema. A queda da corrente aplicada indica que os capacitores estão se aproximando da capacidade máxima de adsorção iônica, indicando que o dispositivo deve iniciar o modo de rejeito para restaurar os capacitores.

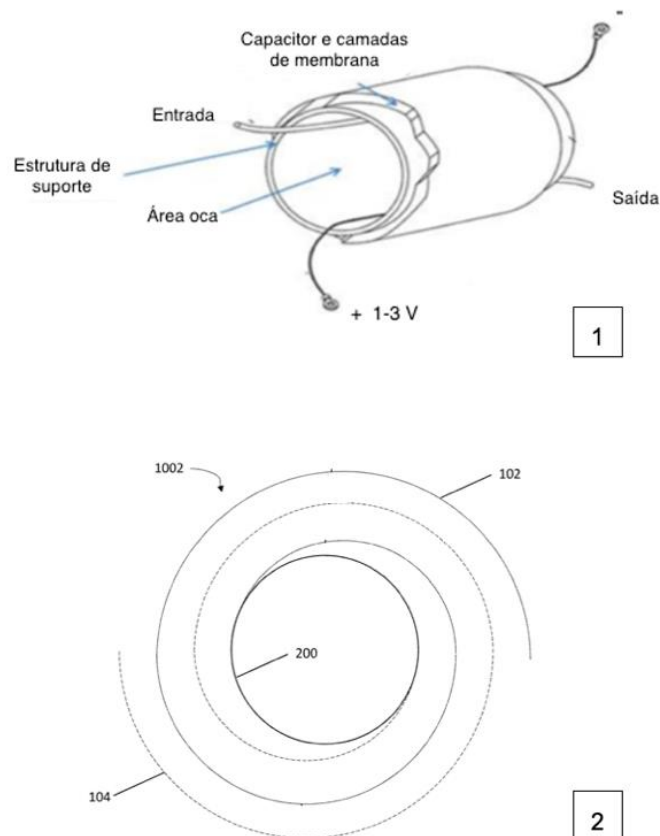
4.2.1 Configuração do RDI

O processo dispõe de um capacitor de dupla camada elétrica disposto em espiral, configurado para que o líquido, a ser tratado, flua em uma direção axial através

do dispositivo. Cada capacitor compreende um eletrodo com uma primeira camada de membrana semipermeável, seguido de uma segunda camada de membrana semipermeável, associada ao segundo eletrodo. Os dois conjuntos, eletrodo e membrana semipermeável, são separados por um espaçador dielétrico, formando, assim, o caminho de fluxo hidráulico, no sentido axial do cilindro. O espaçador dielétrico tem uma espessura aproximada de 125 microns. (Figura 19-1).

A figura 19-2 apresenta uma vista em seção transversal do dispositivo de dupla camada (1002), compreendendo um primeiro capacitor (102) e um segundo capacitor (104), que formam uma espiral cilíndrica com um eixo, disposto centralmente em torno de um mandril impermeável a água sobre o qual os dois capacitores são enrolados (200).

Figura 19 - Croqui do RDI, dotado de dois capacitores de camada dupla elétrica

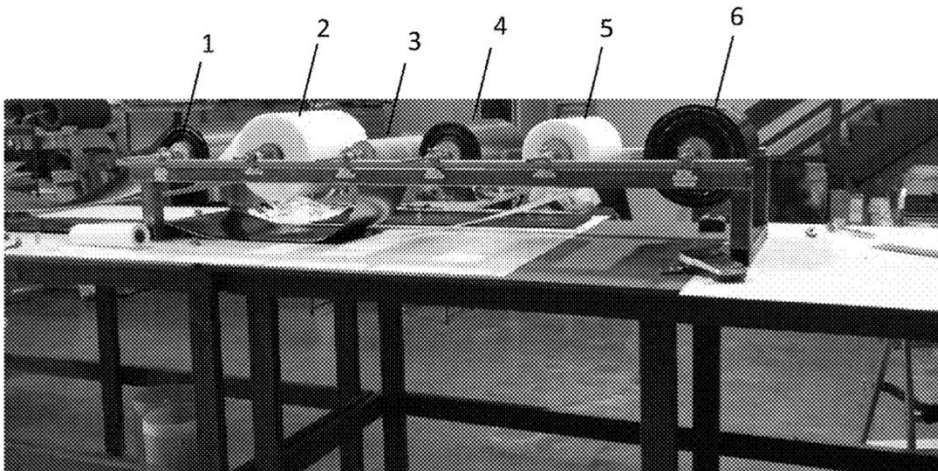


Fonte: Adaptado de Atlantis Technologies (2020)

A fabricação de capacitores dielétricos é executada em várias etapas sequenciais (figura 20). A primeira etapa consiste em desenrolar cada rolo para formar uma pilha que compreende um primeiro eletrodo (1), um espaçador dielétrico (2), um segundo eletrodo (3), formando o primeiro capacitor. As três últimas camadas, primeira camada de eletrodo (4), espaçador dielétrico (5) e segunda camada de eletrodo (6) formam um segundo capacitor. Essa pilha pode, então, ser enrolada (sobre um mandril impermeável à água) para formar uma espiral cilíndrica, com um eixo disposto, centralmente, em torno do qual os capacitores são enrolados.

Os eletrodos 1 e 6 são revestidos por membranas semipermeáveis aniônicas, já os eletrodos 3 e 4 são revestidos por membranas catiônicas. O cilindro RDI possui 4 conjuntos eletrodo/membrana, com 0,33 m de largura e 15,2 m de comprimento cada, totalizando 20 m² de área superficial e 6 L de volume útil.

Figura 20 - Etapas do processo de fabricação do capacitor dielétrico



Fonte: Atlantis Technologies (2020)

Os eletrodos envoltos por membranas semipermeáveis catiônicas e aniônicas impedem que íons descarregados sejam reabsorvidos nos eletrodos do capacitor oposto, quando o cilindro é comutado para um ciclo de rejeito e as polaridades dos capacitores são invertidas (Figuras 21 e 22). O correto posicionamento dos eletrodos, no interior do processo, é assegurado por espaçadores dielétricos.

Membranas catiônicas são aplicadas na superfície do cátodo; e as membranas aniônicas na do ânodo. Assim, é permitido fácil acesso de contra-íon (íons com polaridade de carga oposta à do eletrodo) e bloqueado o acesso de co-íons (íons com a mesma polaridade de carga do eletrodo).

Figura 21 - Fabricação dos cilindros RDI



Fonte: Atlantis Technologies (2020)

Figura 22 - Vista interna de um cilindro RDI



Fonte: Atlantis Technologies (2020)

4.3 CONFIGURAÇÃO EXPERIMENTAL E ESPECIFICAÇÕES DO SISTEMA RDI

4.3.1 Ciclo de tratamento do RDI

O funcionamento do RDI é intermitente, na medida em que os capacitores se saturam com os íons removidos do líquido em tratamento. Um ciclo de tratamento é

composto, sequencialmente, por três etapas distintas: purificação, regeneração (rejeito) e limpeza do sistema. Na etapa de purificação, uma tensão positiva (ou seja, com mesmo sentido de polaridade do eletrodo) é aplicada através dos eletrodos positivo e negativo, criando um campo elétrico dentro dos cilindros. Como resultado, ânions são atraídos para o eletrodo positivo e cátions para o eletrodo negativo. Os íons são retidos nos respectivos eletrodos e a água purificada flui através dos espaçadores.

O sistema é operado em modo de tensão constante, com monitoramento da corrente aplicada. A queda da corrente aplicada indica que os capacitores estão se aproximando da capacidade máxima de adsorção iônica, sinalizando que o dispositivo deve iniciar o modo de rejeito.

As duas primeiras etapas de rejeito dizem respeito à dessorção dos íons contidos nos eletrodos. Durante esta fase, uma tensão negativa é aplicada sobre os eletrodos (ou seja, a polaridade da tensão elétrica aplicada aos eletrodos é invertida), repelindo os íons e criando um fluxo de água de rejeito.

Com vistas a melhorar a taxa de recuperação de água, a primeira etapa de rejeito é realizada sem fluxo no interior do cilindro, fazendo com que os íons sejam dessorvidos para o líquido nele contido, sem gerar corrente de rejeito. A terceira etapa é responsável pela limpeza da tubulação e do interior do cilindro para início do ciclo de tratamento subsequente (Tabela 2).

Tabela 2 - Etapas do ciclo de tratamento

Etapas do Ciclo de Tratamento	Polaridade	Sentido do Fluxo	Configuração do Sistema
Purificação	Positiva	Corrente de água purificada	
Rejeito - vazão zero	Invertida	-	Dois cilindros em série
Rejeito	Invertida	Corrente de rejeito	
Limpeza do sistema	Positiva	Corrente de rejeito	

As configurações de cada etapa do ciclo de tratamento (1 a 4), pertencentes ao primeiro cenário operacional testado, são ilustradas na figura 23. Apresenta-se as configurações de: tempo decorrido da etapa, tensão elétrica aplicada, potência da bomba, polaridade do capacitor, além de condições de funcionamento das válvulas solenoides e do painel elétrico.

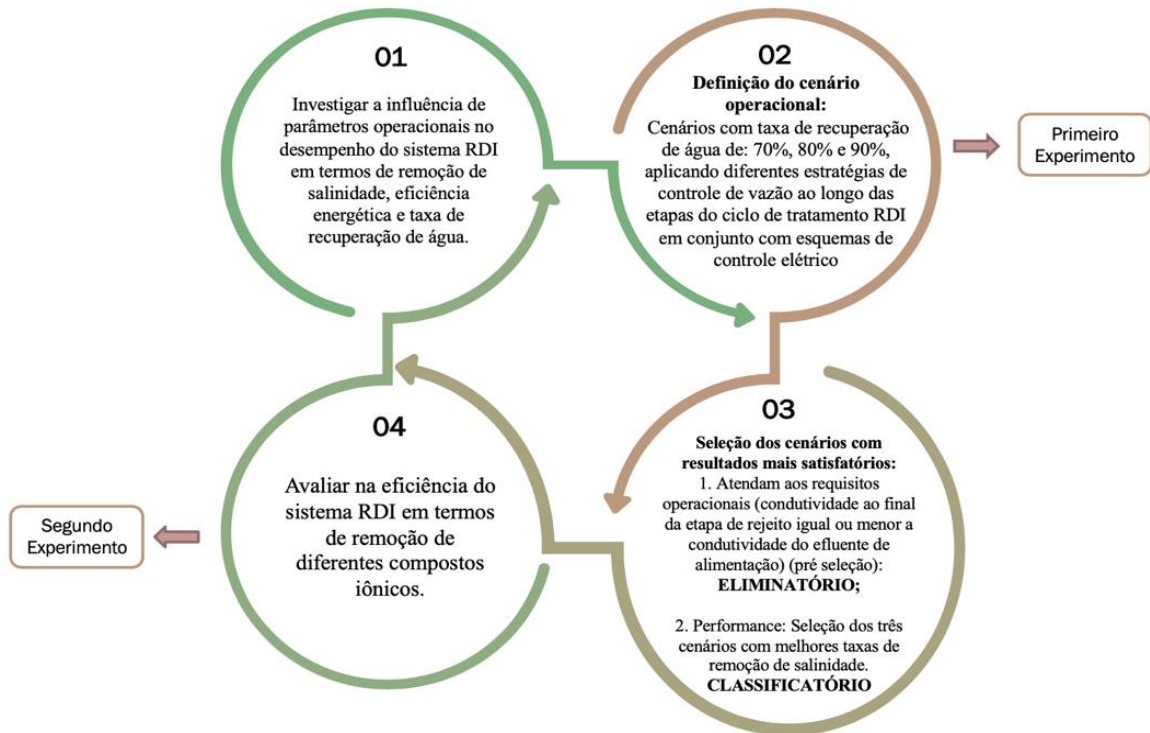
Figura 23 - Configurações das etapas do ciclo de tratamento



4.3.2 Procedimento experimental

A abordagem proposta para avaliar o desempenho de dessalinização do sistema RDI é apresentado no fluxograma da Figura 24.

Figura 24 - Fluxograma das etapas experimentais



A estratégia operacional se baseou na variação da carga hidráulica sobre o RDI, durante a etapa de purificação, sendo mantida uma carga hidráulica baixa, ao longo da etapa de rejeito, no decorrer dos cenários avaliados. Buscou-se, assim, maximizar a recuperação em um ciclo de tratamento de fluxo contínuo, operando em batelada. Além disso, foi avaliado o impacto da variação da carga hidráulica sobre consumo específico de energia do RDI.

O primeiro experimento objetivou avaliar a capacidade de eletrossorção do RDI através da remoção de salinidade. As seguintes condições operacionais foram impostas ao processo (tabela 3):

Tabela 3 - Condições testadas no primeiro experimento

Parâmetros operacionais	Condições testadas
Vazão (L/min)	6, 8, 10, 12 e 14
Taxa de recuperação de água (%)	70, 80 e 90
Tensão elétrica (V)	5,3, 5,6 e 5,9

Foram elaborados cenários operacionais com a aplicação de cinco taxas de fluxo distintas, no decorrer da etapa de purificação em três taxas de recuperação de água, realizando ajustes elétricos, à medida que aumentava a taxa de recuperação de água. Desta forma, foram gerados, ao final, quinze cenários operacionais.

O segundo experimento objetivou avaliar a eficiência do RDI na remoção de distintos compostos iônicos, tomando-se, como base, os três cenários que obtiveram os melhores resultados, em termos de remoção de salinidade no experimento 1 (tabela 4).

Tabela 4 - Condições testadas no segundo experimento

Parâmetros avaliados	Condições testadas
NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- e PO_4^{3-}	Cenários que obtiveram melhores desempenhos em termos de eficiências de redução de condutividade no experimento 1

As condições operacionais impostas nos experimentos 1 e 2 são detalhadas nos tópicos a seguir.

4.3.3 Avaliação do desempenho do RDI

O desempenho do sistema RDI foi avaliado através: da eficiência de remoção iônica, do consumo energético volumétrico, da taxa de recuperação de água e da carga hidráulica aplicada. As variáveis utilizadas nos cálculos foram: vazão, condutividade de entrada e saída, tensão e corrente elétrica.

4.3.3.1 Eficiência média de remoção iônica

A eficiência média de remoção de íons do líquido, sob tratamento, foi calculada a partir de:

$$Eficiência (\%) = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \times 100 \quad (22)$$

Onde:

eficiência- porcentagem de remoção de íons do líquido sob tratamento (%);

C_i- Concentração média de íons na entrada do RDI (mg/L);

C_f- Concentração média de íons na saída do RDI (mg/L).

4.3.3.2 Taxa de recuperação de água

A taxa de recuperação de água foi calculada através da equação:

$$TRA (\%) = \frac{V_{purificado}}{V_{rejeito} + V_{purificado}} \quad (23)$$

Onde:

TRA- relação entre o volume de água purificada produzida e o volume de água total (somatória do volume de água purificada e de rejeito no ciclo) (%);

Vrejeito- volume de água produzida nas etapas de rejeito e de limpeza do sistema (L);

Vpurificado- volume de água produzida na etapa de purificação do ciclo (L).

4.3.3.3 Consumo energético específico

O consumo energético específico por unidade de volume (E_v) foi calculado para cada ciclo de tratamento, de acordo com:

$$E_v = \frac{EC}{V} \quad (24)$$

Onde:

E_v - consumo energético específico por unidade de volume (kWh/m³);

E_c - consumo energético no ciclo de tratamento (kWh);

V - volume de água tratada no ciclo (m³).

4.3.3.4 Carga hidráulica volumétrica

A carga hidráulica volumétrica foi calculada através de:

$$CHV = \frac{Q}{V} \quad (25)$$

Onde:

CHV- carga Hidráulica Volumétrica (m³/m³.h);

Q- vazão de entrada no RDI (m³/h);

V- volume útil do RDI (volume reacional) (m³).

4.3.4 Caracterização do afluente e efluente do RDI

A monitoração do sistema de tratamento foi realizada através de amostragem e análises laboratoriais. Visando garantir a homogeneidade da amostra, o efluente terciário, que alimentou o equipamento RDI, bem como as correntes de água purificada, de rejeito e de limpeza do sistema, foram armazenados em sua totalidade. A homogeneização de toda massa de água, antes da coleta, garantiu sua representatividade. A cada ciclo de tratamento os reservatórios de água de saída do RDI foram higienizados para posterior armazenamento.

A coleta das amostras do esgoto sanitário, tratado a nível terciário, foi realizada após o sistema de pré-tratamento do piloto RDI, composto por: um biofiltro aerado submerso, um filtro de areia, um filtro de carvão ativado e um tanque de equalização. Essas coletas aconteceram no período da manhã, entre as oito e doze horas.

As amostras foram coletadas em frascos de polietileno, devidamente identificados, com volumes de 500 ml e 1000 ml (Figura 25). Após a coleta, as amostras foram encaminhadas para a preservação em ambiente refrigerado (4°C). A depender do composto a ser determinado, a amostra foi conservada com a adição de ácido sulfúrico em pH inferior a 2.

Figura 25 - Coleta e armazenamento das amostras de água



As análises laboratoriais (Tabela 5) foram executadas de acordo com o *Standart Methods for the Examination of Water and Wastewater* – 20ª Edição (APHA, 2012).

Tabela 5 - Parâmetros de caracterização

Análise	Princípio do método	Referência
Temperatura	Eletrométrico	APHA, 2012
pH	Eletrométrico	APHA, 2012
Turbidez	Nefelométrico	APHA, 2012
Condutividade	Eletrométrico	APHA, 2012
Oxigênio Dissolvido (OD)	Eletrométrico	APHA, 2012
Sólidos Dissolvidos Totais (TDS)	Eletrométrico	APHA, 2012
Alcalinidade	Titulometria	APHA, 2012
Demanda Química de Oxigênio (DQO)	Colorimetria	APHA, 2012
Ortofosfato (PO_4^{3-})	Colorimetria	APHA, 2012
Nitrito (NO_2^-)	Espectrométrico	APHA, 2012
Nitrato (NO_3^-)	Espectrométrico	APHA, 2012
Amônio (NH_4^+)	Titulometria	APHA, 2012
Cloreto (Cl^-)	Titulometria	APHA, 2012

4.3.5 Avaliação do desempenho do RDI em termos de remoção de salinidade

O primeiro experimento consistiu na avaliação do desempenho e da eficiência no processo de dessalinização do equipamento de RDI através da eficiência de remoção de sal (%), do consumo específico de energia e da taxa de recuperação de água.

De modo a estimar o desempenho do RDI em uma ampla gama de condições operacionais, os experimentos foram executados com distintas cargas hidráulicas durante a etapa de purificação; seguida por uma diminuição na vazão, durante a etapa de rejeito.

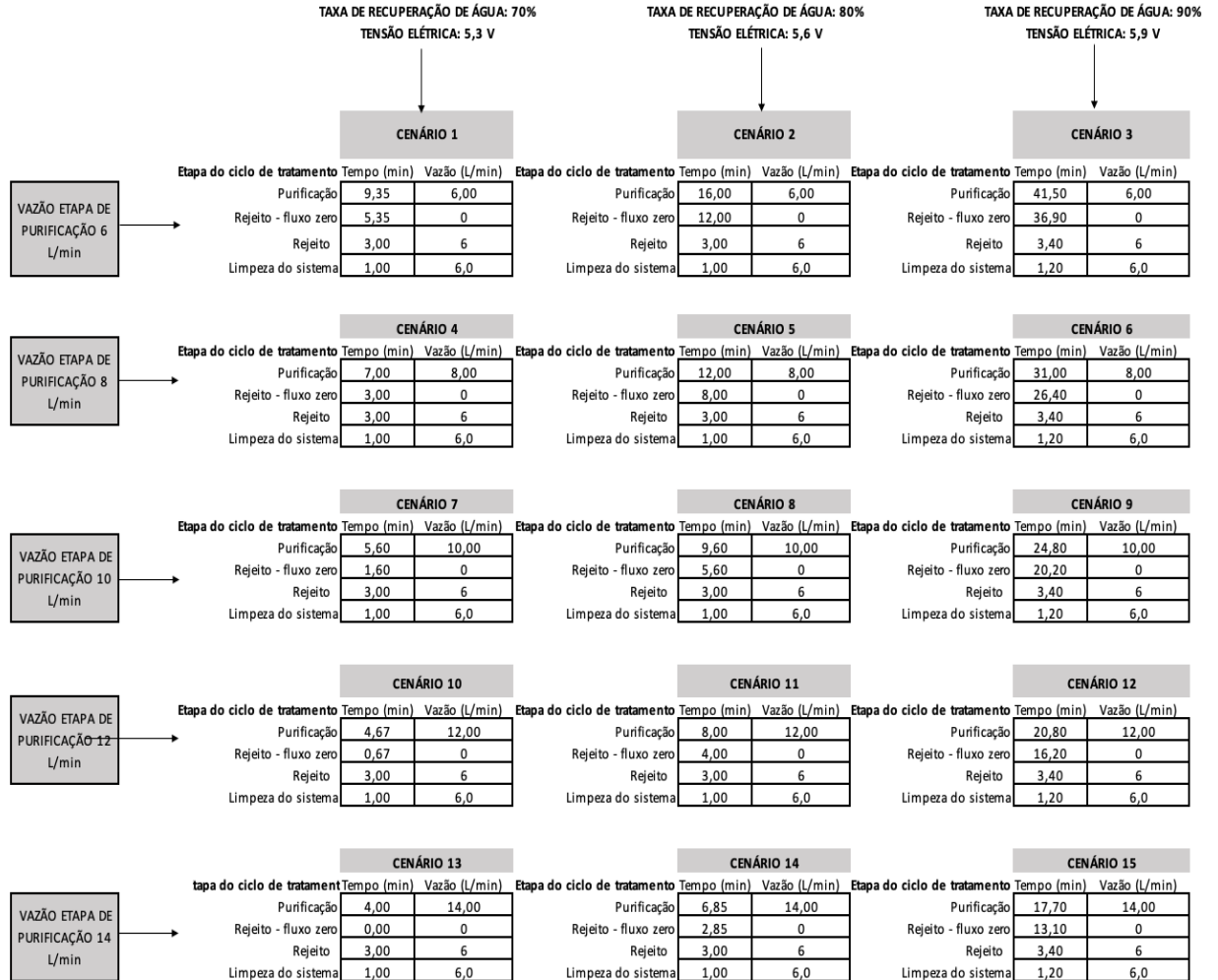
As variáveis de controle, tensão aplicada e vazão, que definem as condições operacionais ideais para remoção de salinidade e recuperação de água, foram objeto de otimização.

Foram testadas distintas vazões, durante a etapa de purificação (6, 8, 10, 12 e 14 L/min), com vazão constante nas etapas de rejeito e de limpeza do sistema (6 L/min). Finalmente, a tensão elétrica aplicada foi ajustada para 5,3 V, 5,6 V e 5,9 V para os cenários de 70%, 80% e 90% de taxa de recuperação de água (TRA), respectivamente. Todos os testes foram realizados em triplicata (Figura 26).

Optou-se por aumentar, gradualmente, a tensão elétrica aplicada ao sistema, à medida que a taxa de recuperação de água era incrementada, de modo a: proporcionar maior campo elétrico no sistema e, conseqüentemente, minimizar os efeitos dos impactos negativos do aumento da taxa de recuperação de água na eficiência de remoção iônica.

Importante salientar que, antes de iniciar a primeira repetição do ciclo de tratamento, realizou-se uma etapa de limpeza do sistema, com a mesma configuração da etapa de limpeza do sistema imposta nos cenários com 70% e 80% de taxa de recuperação de água: vazão de 6 L/min, tempo de 1 min e tensão elétrica de 5,3V. Esse procedimento foi adotado visando garantir que o sistema RDI estivesse em mesmas condições operacionais durante todas as repetições do ciclo de tratamento.

Figura 26 - Cenários operacionais avaliados no primeiro experimento



4.3.6 Avaliação do desempenho do RDI em termos de remoção de diferentes compostos iônicos

O primeiro experimento definiu os parâmetros operacionais ótimos para a remoção de salinidade. Foi avaliado o efeito da variação de vazão variável sobre o desempenho do RDI, o que resultou na seleção de três cenários com melhores eficiências de remoção de salinidade para a repetição do segundo experimento.

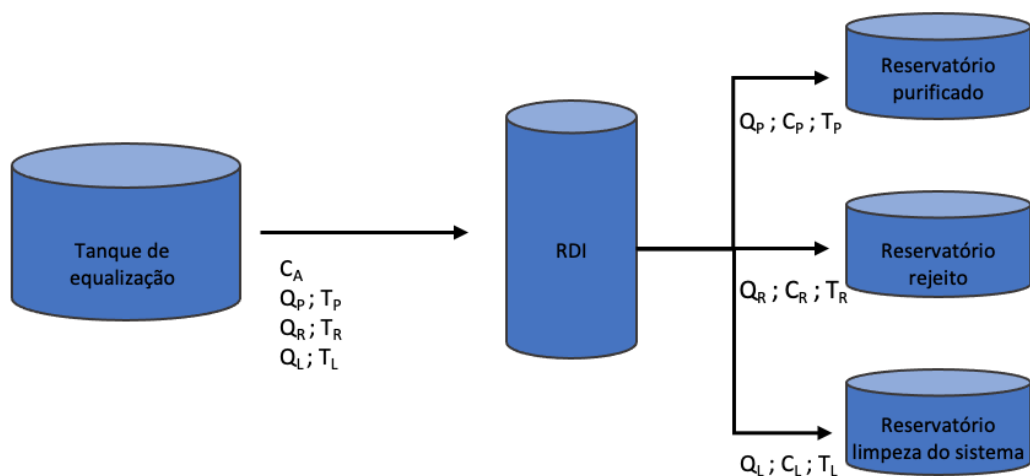
No segundo experimento, avaliou-se o desempenho do RDI em termos de consumo específico de energia e eficiência de remoção iônica de diferentes compostos iônicos: amônio, nitrito, nitrato e ortofosfato.

4.3.7 Balanço de massa do RDI

A análise do balanço de massa no sistema RDI objetivou quantificar o fluxo de massa no processo, indicando a eficiência do desempenho do processo sob as diferentes condições testadas. Nesse intuito, os balanços de massa dos seguintes compostos químicos foram realizados: íons nitrogenados (NH_4^+ , NO_3^- e NO_2) e ortofosfato.

Através de valores de vazão (Q), tempo da etapa de tratamento (T) e concentração (C), de cada componente em suas respectivas correntes, foram calculados valores de volume e massa. O fluxo de água de alimentação foi dividido em três subsistemas: afluente de purificação, rejeito e de limpeza do sistema, gerando as correntes de efluente purificado (Q_P), rejeito (Q_R) e limpeza do sistema (Q_L), para cada componente avaliado. A figura 27 apresenta os fluxos de massa de água no processo.

Figura 27 - Diagrama de fluxos consideradas para o cálculo de balanço de massa



A equação de balanço de massa global, em todos os sistemas analisados, é a seguinte:

$$M_{\text{Afluente de purificação}} + M_{\text{Afluente de rejeito}} + M_{\text{Afluente de limpeza}} = M_{\text{Efluente de purificação}} + M_{\text{Efluente de rejeito}} + M_{\text{Efluente de limpeza}} + M_{\text{Gerada}} - M_{\text{Removida}} \quad (26)$$

A massa de cada componente, em sua respectiva corrente, foi determinada através das seguintes equações:

$$M_{\text{Afluente de purificação}} = C_A \times Q_P \times T_P \quad (27)$$

$$M_{\text{Afluente de rejeito}} = C_A \times Q_R \times T_R \quad (28)$$

$$M_{\text{Afluente de limpeza}} = C_A \times Q_L \times T_L \quad (29)$$

$$M_{\text{Efluente de purificação}} = C_P \times Q_P \times T_P \quad (30)$$

$$M_{\text{Efluente de rejeito}} = C_R \times Q_R \times T_R \quad (31)$$

$$M_{\text{Efluente de limpeza}} = C_L \times Q_L \times T_L \quad (32)$$

Onde:

C_A - concentração do componente avaliado no afluente de alimentação (mg/L);

C_P - concentração do componente avaliado no efluente purificado (mg/L);

C_R - concentração do componente avaliado no efluente de rejeito (mg/L);

C_L - concentração do componente avaliado no efluente de limpeza do sistema (mg/L);

Q_P - vazão aplicada durante a etapa de purificação (L/min);

Q_R - vazão aplicada durante a etapa de rejeito (L/min);

Q_L - vazão aplicada durante a etapa de limpeza do sistema (L/min);

T_P - tempo de execução da etapa de purificação (min);

T_R - tempo de execução da etapa de rejeito (min);

T_L - tempo de execução da etapa de limpeza do sistema (min);

$M_{\text{Afluente de purificação}}$ - massa do componente avaliado no afluente de purificação (mg);

$M_{\text{Afluente de rejeito}}$ - massa do componente avaliado no afluente de rejeito (mg);

$M_{\text{Afluente de limpeza}}$ - massa do componente avaliado no afluente de limpeza do sistema (mg);

$M_{\text{Efluente de purificação}}$ - massa do componente avaliado no efluente purificado (mg);

$M_{\text{Efluente de rejeito}}$ - massa do componente avaliado no efluente de rejeito (mg);

$M_{\text{Efluente de limpeza}}$ - massa do componente avaliado no efluente de limpeza do sistema (mg);

M_{Gerada} - massa do componente avaliado gerada pelo sistema (mg);

M_{Removuda} - massa do componente avaliado removida pelo sistema (mg).

Após a determinação da massa de cada componente em todas as correntes do sistema, aplicou-se o software STAN na versão 2.6 para a elaboração dos diagramas Sankey do balanço de massa de cada componente avaliado. Esta análise foi realizada para os cenários 1, 4 e 7 do segundo experimento.

4.3.8 Análise estatística dos resultados

A análise estatística do primeiro experimento avaliou a influência da combinação dos níveis dos fatores na eficiência de remoção de salinidade do equipamento. Tratou-se de um delineamento fatorial (3 x 5), sendo: o primeiro fator a taxa de recuperação de água (níveis 70%, 80% e 90%); e o segundo a vazão na etapa de purificação (níveis 6 L/min, 8 L/min, 10 L/min, 12 L/min e 14 L/min). Para o segundo experimento, avaliou-se o desempenho do sistema, em termos de remoção de compostos iônicos em 5 repetições para todos os cenários avaliados (6 L/min, 8 L/min e 10 L/min).

Para a análise do impacto dos fatores na resposta de interesse, foi conduzida a análise de variância (ANOVA). A verificação dos pressupostos dos modelos foi conduzida aplicando os testes de Bartlett para homogeneidade das variâncias e de Shapiro-Wilk para normalidade. As comparações entre os tratamentos foram realizadas utilizando o teste, de Tukey. Todos os testes foram conduzidos com 95% de significância.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 RESULTADOS DO PRIMEIRO EXPERIMENTO

5.1.1 Comportamento do RDI ao longo do tratamento

A curva característica padrão do RDI é apresentado a seguir, exibindo quatro regiões típicas com relação à condutividade da água (regiões 1, 2, 3 e 4 na figura 28): a primeira região pertence a etapa de purificação da água (1); a segunda e a terceira região referem-se às etapas de rejeito (rejeito com fluxo zero (2) e rejeito com aplicação de fluxo de água (3)); a quarta região corresponde à etapa de limpeza do sistema (4).

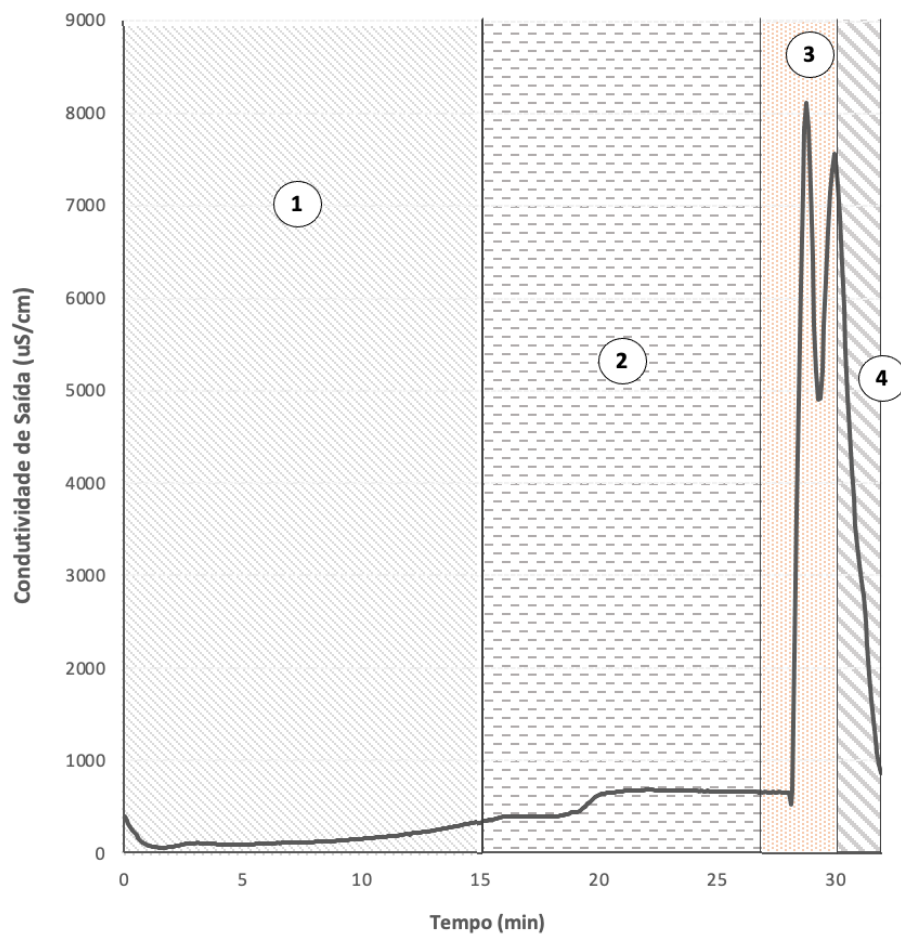
O ciclo de tratamento consiste em quatro etapas subsequentes: purificação (adsorção de íons); etapas de rejeito (dessorção de íons) e de limpeza do sistema. Na etapa de purificação, a tensão elétrica fixa entre os eletrodos faz com que a condutividade do líquido diminua até um valor mínimo para, em seguida, aumentar gradualmente. Ao mesmo tempo, a corrente elétrica diminui devido a redução da capacidade dos capacitores de adsorver íons durante a manutenção da diferença de potencial elétrico entre eles (figura 28 - 1).

Ao longo da etapa de rejeito, na qual a tensão aplicada no sistema é invertida, os íons adsorvidos no eletrodo de carbono poroso passam a ser liberados no canal espaçador. Porém, permanecendo retidos no seu interior durante a etapa com fluxo zero, sem modificar, significativamente, a condutividade (figura 28 - 2). Esta configuração de operação é aplicada com o intuito de alongar o tempo de dessorção iônica e, conseqüentemente, realizar a regeneração dos eletrodos, de forma mais efetiva, sem afetar, negativamente, a taxa de recuperação de água.

Na etapa de rejeito, com aplicação de fluxo, o efluente concentrado flui através do canal espaçador, criando, temporariamente, uma corrente líquida concentrada (figura 28 - 3). Depois que os íons adsorvidos são liberados e devido à alimentação

contínua com líquido, a concentração cai novamente e se aproxima do valor inicial (figura 28 - 4).

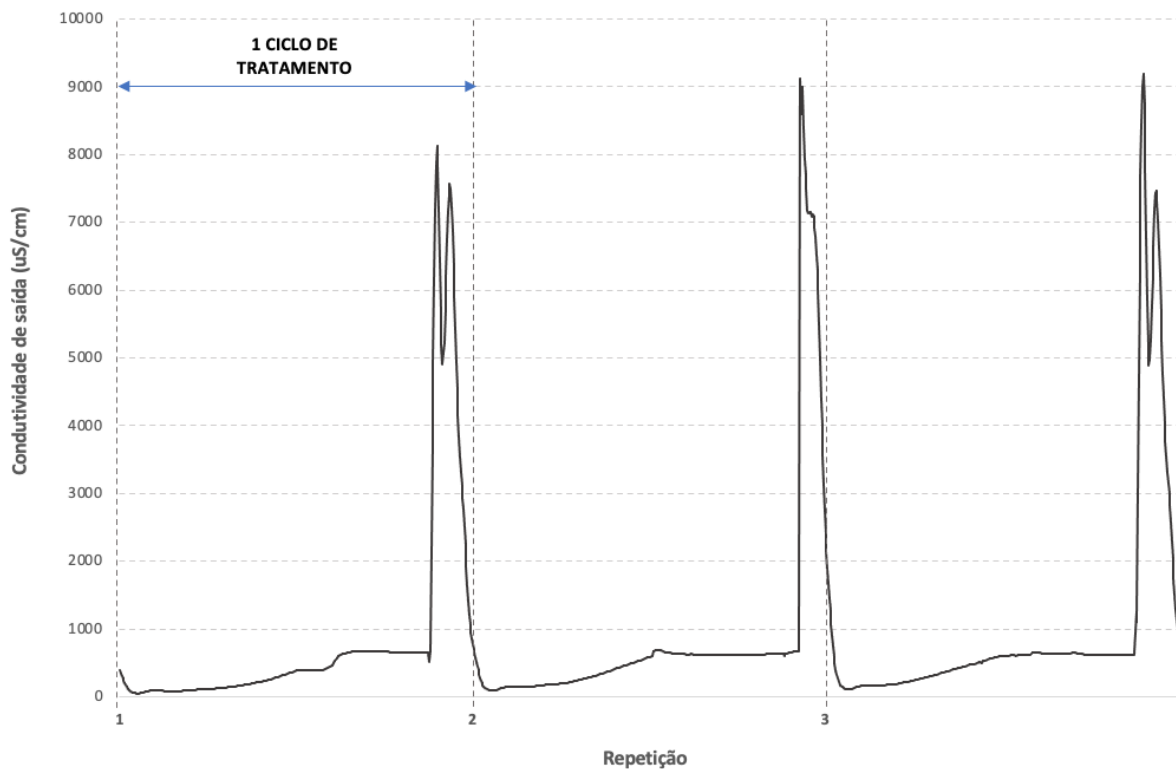
Figura 28 - Curva característica padrão do equipamento RDI durante um ciclo de tratamento, compreendendo as etapas de purificação (1), etapas de rejeito (2 e 3) e etapa de limpeza do sistema (4)



Por outro lado, o desempenho do equipamento, em ciclos subsequentes de tratamento, sob as mesmas condições de operação (cargas hidráulica e elétrica), indica que o processo de eletrossorção sofre pequena perda de eficiência (figura 29). Observa-se uma resposta ligeiramente melhor durante a etapa de purificação, na primeira repetição do ciclo de tratamento. Este fato pode ser explicado pela possível

acumulação de carga nos capacitores, ao longo das repetições, consequência da insuficiente regeneração dos eletrodos, durante o ciclo de tratamento antecedente. Corroborando esta observação, as etapas de rejeito apresentam pico de condutividade de saída mais acentuado nas curvas da segunda e da terceira repetição, o que indica o efeito cumulativo de retenção de carga pelos eletrodos ao longo dos ciclos de tratamento.

Figura 29 - Variação de condutividade durante o funcionamento do RDI, em regime permanente, ao longo de três ciclos de tratamento subsequentes



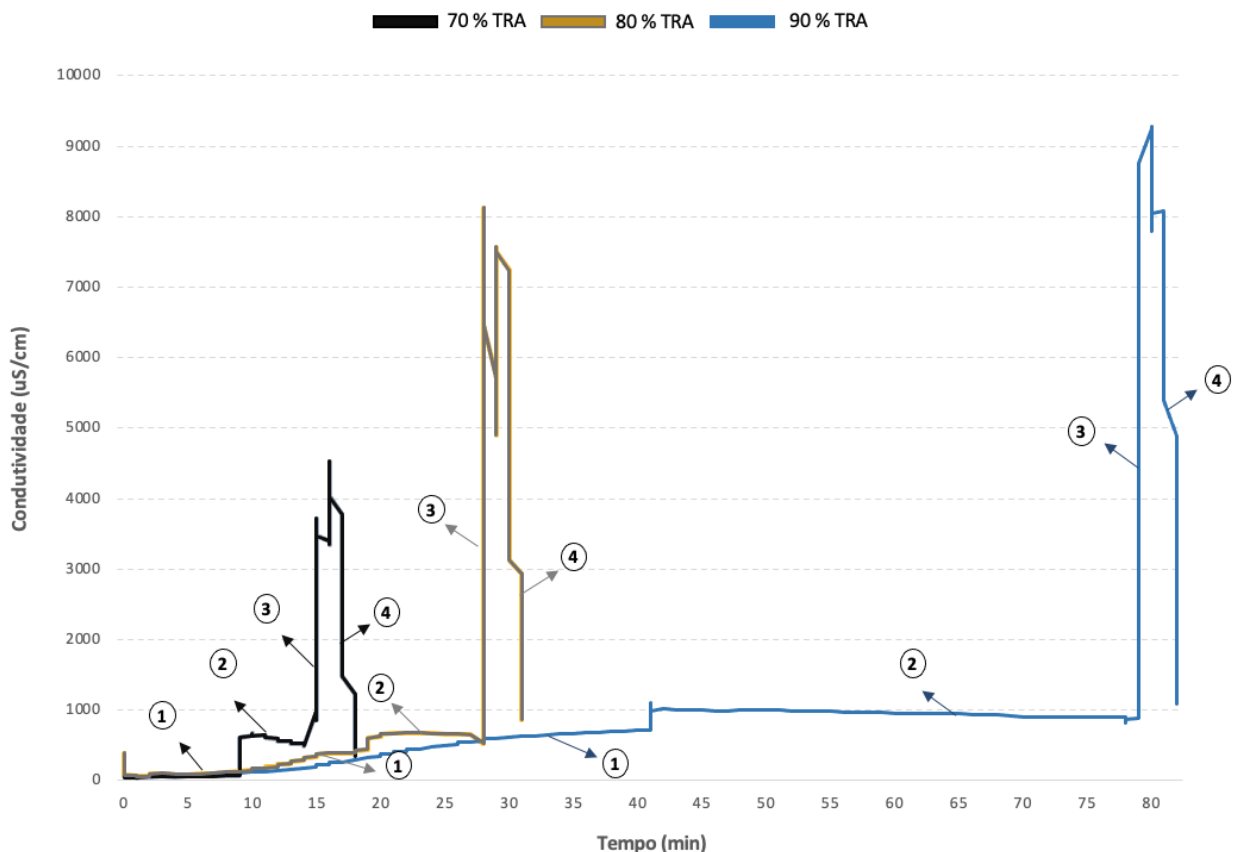
5.1.2 Influência da taxa de recuperação de água no desempenho do RDI

Os resultados indicam que as menores taxas de recuperação de água resultam em valores de condutividade menores no efluente da etapa de purificação (1). O mesmo pode ser observado durante o processo de regeneração (2 e 3) (Figura 30).

Em cenários com maiores taxa de recuperação de água, observou-se expressivo aumento da condutividade de saída ao longo da etapa de purificação. Esta é uma consequência de uma etapa adsorção, suficientemente longa, para saturar os eletrodos com os íons contidos da corrente de água.

Efeito semelhante ao observado na etapa de purificação pode ser observado na etapa de rejeito, em que o aumento da taxa de recuperação de água gera maior condutividade na corrente de rejeito, efeito do maior acúmulo de íons ao longo da etapa de purificação.

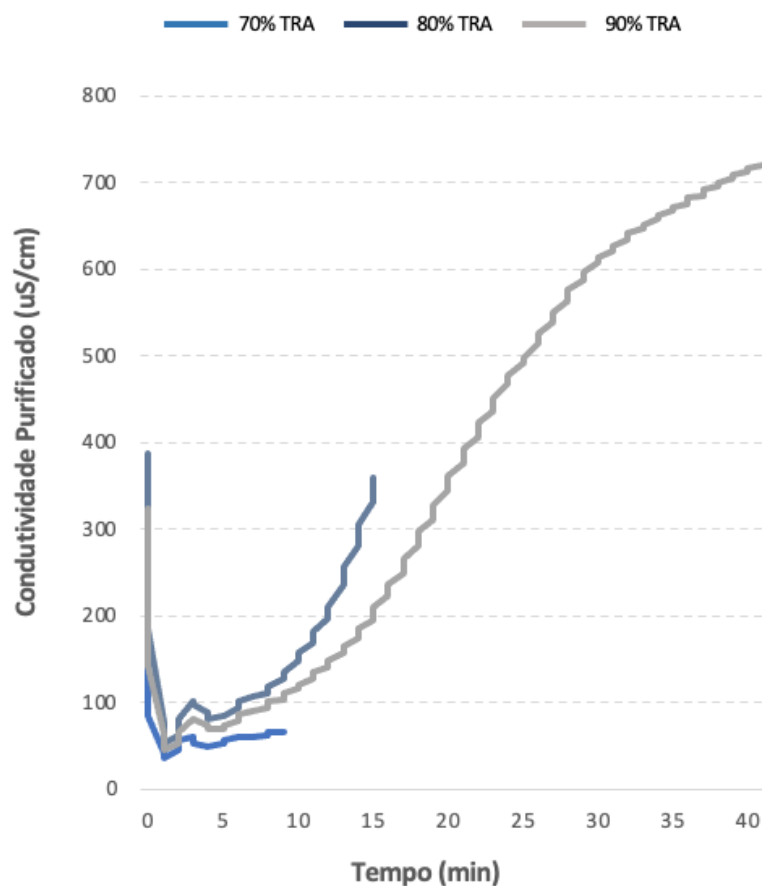
Figura 30 - Variação de condutividade durante o funcionamento do RDI submetido a distintas taxas de recuperação de água durante as etapas de purificação (1), etapas de rejeito (2 e 3) e etapa de limpeza do sistema (4)



Observou-se que a eficiência, no processo de eletrossorção, depende, diretamente, da taxa de recuperação de água. Este foi um fenômeno observado em

todos os cenários avaliados, como exemplificado na Figura 31. O processo de eletrossorção começa a sofrer impacto negativo após aproximadamente 10 minutos do início do ciclo de purificação. Após este estágio de saturação, a condutividade elétrica de saída começa a aumentar. Em cenários com taxa de recuperação de 90%, observa-se acentuado crescimento da condutividade elétrica de saída da corrente aquosa, aproximando-se da condutividade inicial do efluente de alimentação. Dessa forma, constatou-se possível correlação negativa entre o aumento da taxa de recuperação de água e a eficiência de remoção de salinidade.

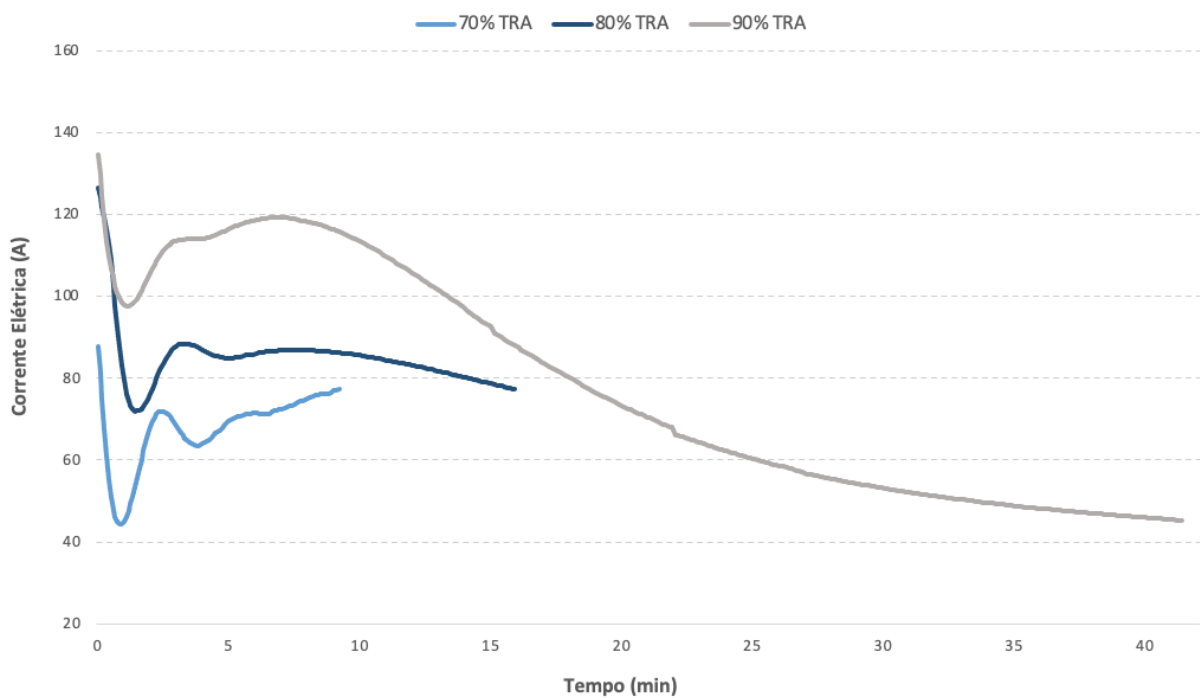
Figura 31 - Efeito do aumento da taxa de recuperação de água na condutividade de saída do purificado (vazão de purificação de 6,16 L/min)



Fica evidente que o aumento do tempo de eletrossorção limita a capacidade de remoção dos íons da corrente líquida. Para uma mesma vazão de alimentação,

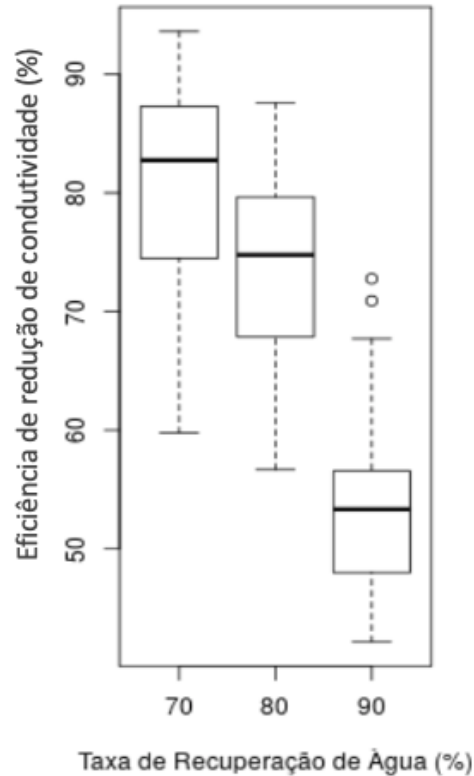
entendeu-se que quanto maior o tempo de eletrossorção, maior será a perda de eficiência de eletrossorção do RDI, devida à saturação dos seus eletrodos. Essa condição é observada com a queda da corrente elétrica aplicada em condições operacionais com maior tempo de etapa de adsorção (90% TRA), indicando que os capacitores se aproximam da capacidade máxima de armazenar carga elétrica (figura 32).

Figura 32 - Corrente elétrica durante a etapa de purificação em distintas taxas de recuperação de água (vazão de purificação de 6,16 L/min)



Conforme explicitado nos tópicos anteriores, a análise descritiva dos fatores indicou tendência de se obter maiores eficiências de redução da condutividade, quando são aplicados menores níveis de TRA (70%). Verificou-se uma menor variabilidade nas eficiências de redução de condutividade quando observado apenas o fator TRA (figura 33). A maior diferença foi entre as TRAs de 70% e 90%, pois a eficiência de redução chegou a ser entre 20% a 32% maior, quando a TRA foi de 70%. A diferença entre 70% e 80% foi bem pequena, chegando a ser quase nula.

Figura 33 - Diagrama de boxplots dos efeitos da taxa de recuperação de água sobre a eficiência de redução de condutividade



5.1.3 Influência da carga hidráulica sobre o desempenho do RDI

Os resultados médios de três repetições do ciclo de tratamento também mostraram que, nos ciclos operacionais similares, a eficiência de redução da condutividade foi, inversamente, proporcional à vazão de alimentação na etapa de purificação. Para uma água residuária com salinidade, relativamente constante, ao longo do tempo, o incremento de vazão resultou no aumento da carga iônica, aplicada ao processo.

No cenário 1, caracterizado pela 70% de taxa de recuperação de água e vazão de 6,16 L/min, constatou-se uma eficiência média de redução da condutividade de 92,8% (tabela 6). O efluente dessalinizado apresentou uma condutividade média de 69,80 uS/cm e o consumo específico de energia médio foi de 2,17 kWh/m³.

Em vazões mais elevadas e com a mesma taxa de recuperação de água (70%), o processo apresentou uma eficiência média de redução da condutividade de até 83,2 %, com consumo específico de energia de 1,25 kWhr/m³ (cenário 7). Esses resultados eram previstos, uma vez que as vazões menores geram maior tempo de detenção hidráulica no interior da célula e, conseqüentemente, propiciam mais tempo para que os íons sejam adsorvidos pelos eletrodos.

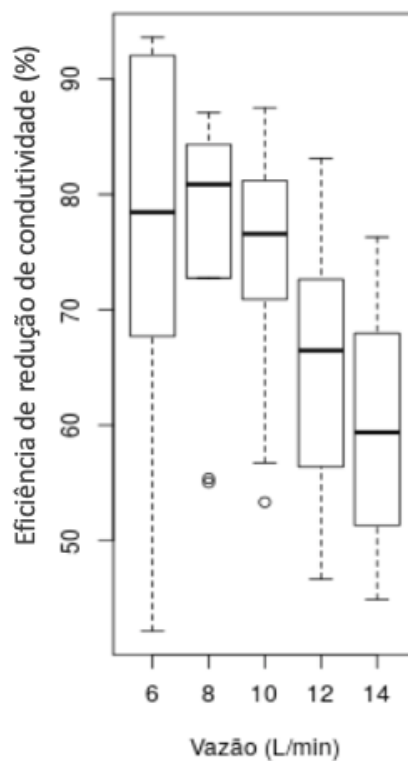
Tabela 6 - Resultados médios dos efeitos do aumento da carga hidráulica e da taxa de recuperação de água sobre o desempenho do RDI (média de 3 repetições do ciclo de tratamento)

Cenário	Taxa de Recuperação de Água (%)	Vazão (L/min)	Carga Hidráulica (m ³ /m ³ .h)	Consumo Energético Específico (kWhr/m ³)	Condutividade Alimentação (uS/cm)	Condutividade Purificado (uS/cm)	Eficiência de Redução de Condutividade (%)
1	70	6,16	30,82	2,17	965,87	69,80	92,8
2	80	5,83	29,15	2,96	1287,21	267,32	79,2
3	90	5,86	29,30	2,54	1147,01	522,09	54,4
4	70	8,19	40,97	1,73	1039,84	159,77	84,6
5	80	8,12	40,62	1,90	1015,78	186,03	81,7
6	90	8,15	40,77	1,78	896,02	349,73	61,1
7	70	10,02	50,12	1,25	843,33	141,51	83,2
8	80	10,03	50,13	1,39	874,72	196,85	77,5
9	90	10,14	50,72	1,42	855,73	340,17	60,3
10	70	12,08	60,42	1,07	925,04	240,70	74,1
11	80	11,99	59,93	1,17	955,1	298,36	68,8
12	90	11,82	59,12	1,29	970,98	477,90	50,8
13	70	13,89	69,45	0,96	930,24	297,62	68,0
14	80	13,84	69,20	1,08	949,75	364,94	61,6
15	90	13,70	68,48	1,12	946,21	499,20	47,2

O diagrama de boxplots confirma que as maiores eficiências de redução de condutividade ocorreram nos testes em que foram aplicadas as menores vazões (figura 34). A eficiência de redução de condutividade apresentou alta variabilidade nos testes com a menor de carga hidráulica.

O teste de comparações múltiplas, de Tukey, indicou que não há diferença significativa na eficiência de redução de condutividade entre as vazões aproximadas: de 6 L/min e 8 L/min; 6 L/min e 10 L/min; 8 L/min e 10 L/min e 12 L/min e 14 L/min. A maior diferença encontra-se entre as vazões 8 L/min e 14 L/min, nos quais as eficiências de remoção foram entre 7,6% e 26%, superiores quando a vazão aplicada era 8 L/min.

Figura 34 - Diagrama de boxplots dos efeitos da variabilidade da carga hidráulica na eficiência de remoção de salinidade

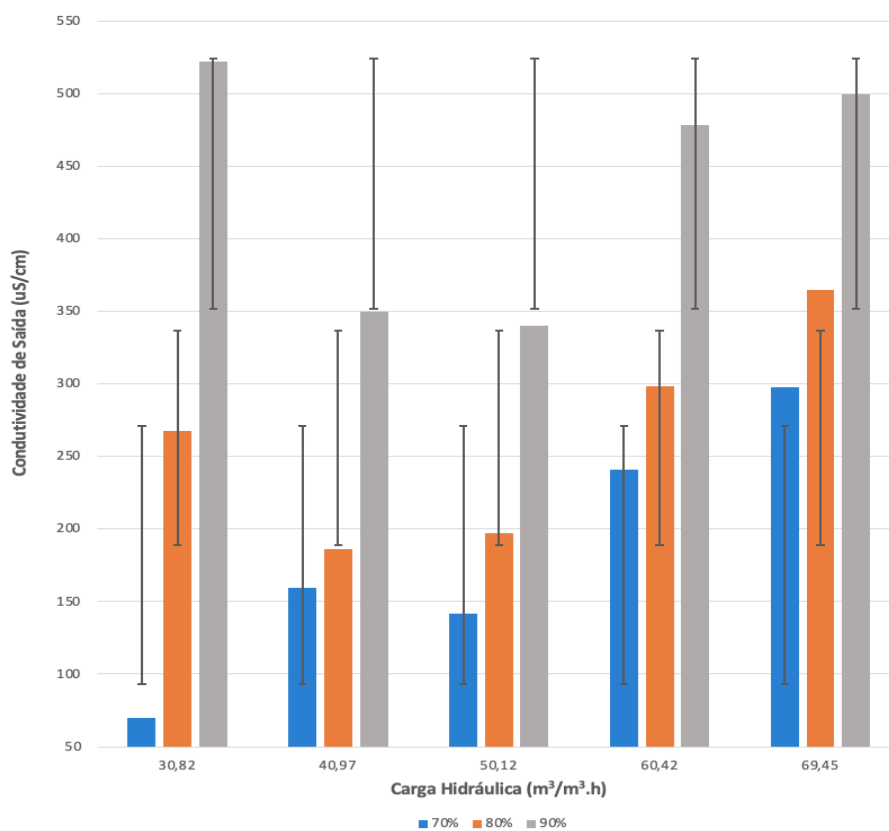


5.1.4 Efeitos combinados da carga hidráulica e da taxa de recuperação de água no desempenho do RDI

Foi possível constatar que grandes variações na carga hidráulica e na taxa de recuperação de água afetam, adversamente, à eficiência do RDI. O aumento da carga hidráulica e do tempo de eletrossorção, combinação que resulta no aumento da taxa

de recuperação de água, provoca o aumento nos valores de condutividade elétrica na corrente de purificado. Em contrapartida, cargas hidráulicas e taxas de recuperação de água mais baixas, quando associadas, influenciam, positivamente, à redução de condutividade no processo (Figura 35).

Figura 35 - Condutividade média, na corrente de purificado do RDI, submetida à diferentes cargas hidráulicas e taxas de recuperação de água (resultado médio de 3 repetições do ciclo de tratamento)



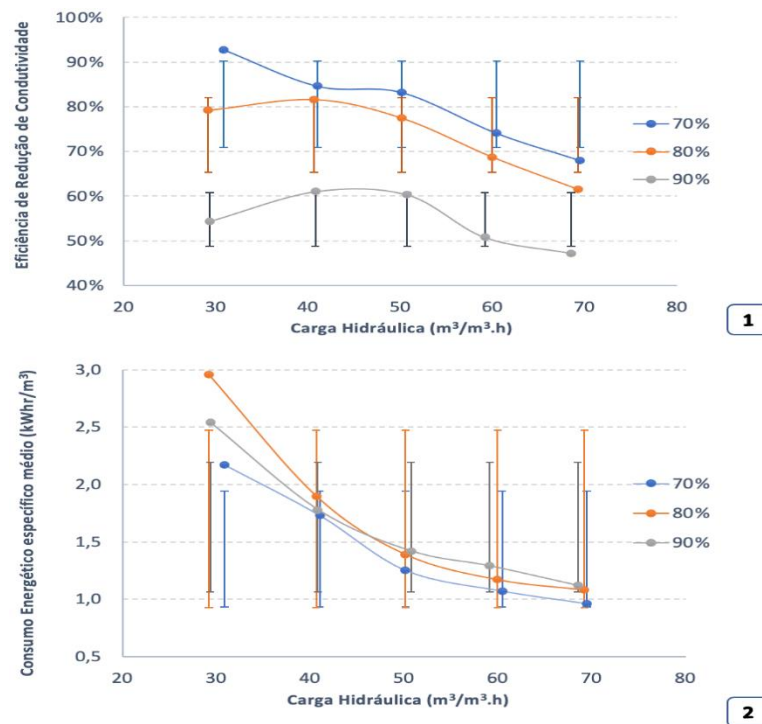
Além da queda de eficiência de redução da condutividade, observou-se uma intensificação no consumo específico de energia, à medida que a taxa de recuperação de água foi aumentada, ou seja, quando aumentou a duração do processo de eletrossorção de íons (figura 36). Resultado semelhante foi descrito por Ramachandran et al. (2018), que mostraram que o consumo específico de energia

da deionização capacitiva aumenta, proporcionalmente, a quantidade de sal removida da água.

No que concerne à carga hidráulica, observou-se que as vazões mais baixas resultaram em maiores consumos específicos de energia. O impacto do aumento combinado da carga hidráulica e da taxa de recuperação de água corrobora o explicitado por Hawks et al. (2018), que afirmam que os parâmetros operacionais devem ser considerados com cuidado para se evitar efeitos antagônicos no desempenho do processo.

Conforme mencionado anteriormente, optou-se por aumentar a tensão elétrica aplicada, à medida que aumentava a taxa de recuperação de água, visando minimizar os impactos negativos do aumento da taxa de recuperação de água, na eficiência de remoção de salinidade. Porém, esse ajuste não gerou melhora significativa da eficiência de redução de condutividade. Neste caso, o aumento do consumo específico de energia, gerado pelo aumento da tensão elétrica aplicada, mostrou-se ineficaz (figura 36).

Figura 36 - Impacto da carga hidráulica e da taxa de recuperação de água na eficiência de redução de condutividade (1) e no consumo específico de energia (2) (n = 3)

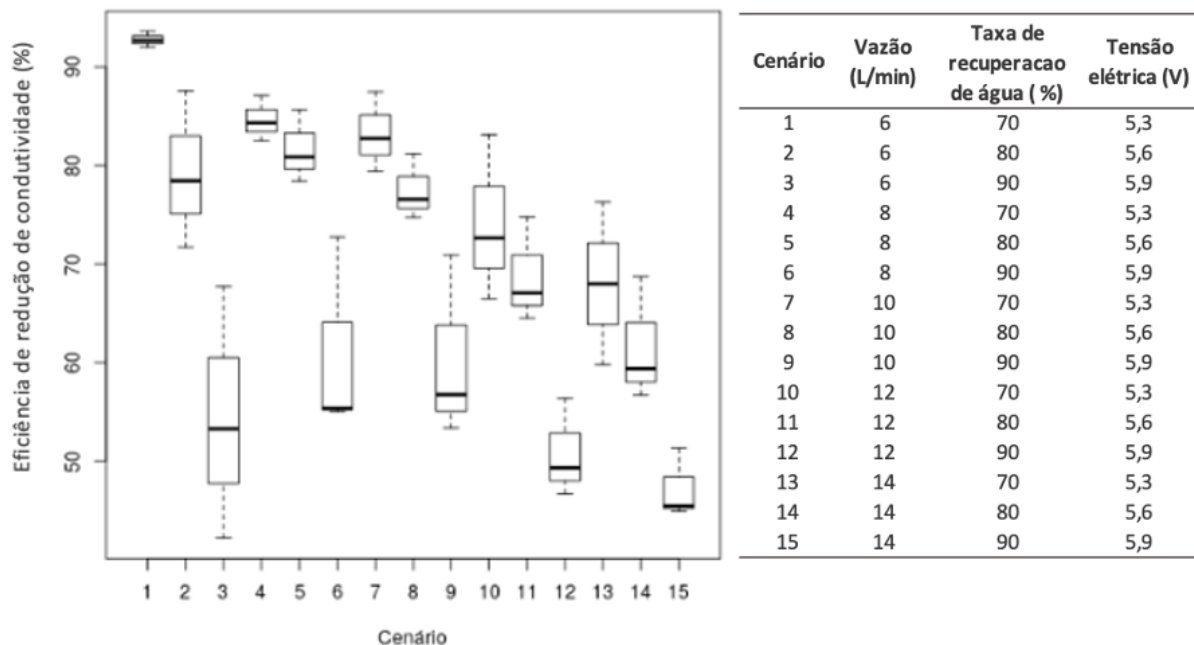


5.1.5 Análise das combinações entre as variáveis TRA e carga hidráulica

As maiores eficiências de redução de condutividade foram obtidas com a combinação entre as menores TRAs e as menores cargas hidráulicas (representadas pelas vazões) (cenário 1: com vazão de 6 L/min, TRA de 70% e tensão elétrica aplicada de 5,3V) (figura 37).

O diagrama de boxplots mostra que os cenários com menor valor de TRA (70%) apresentaram maiores eficiências e menor variabilidade, quando combinados com as menores vazões (6 L/min, 8 L/min e 10 L/min). Já as eficiências mais baixas foram obtidas com a combinação entre as maiores TRAs e as maiores cargas hidráulicas (cenário 15).

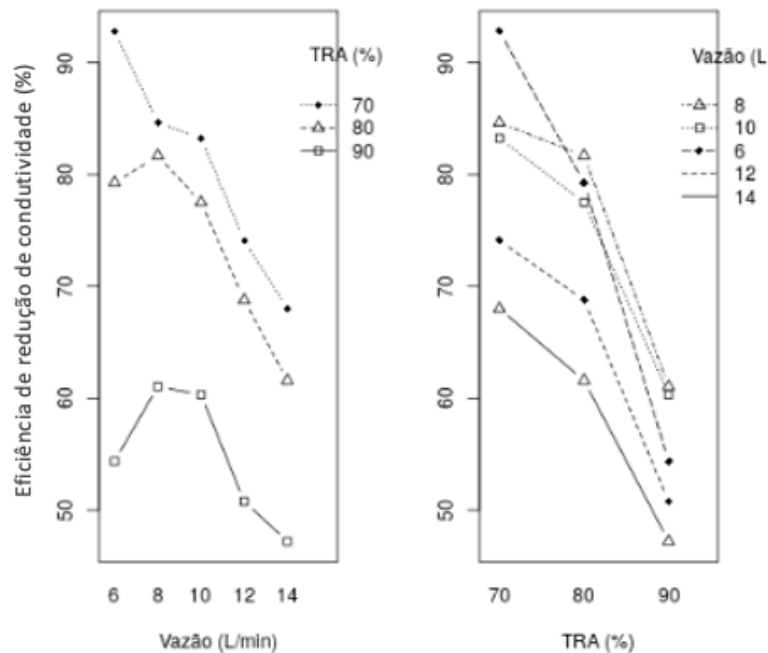
Figura 37 - Diagrama de boxplots dos efeitos da variabilidade da TRA e da vazão na eficiência de redução de condutividade



As maiores vazões conduziram às menores eficiências de redução de condutividade, sendo os cenários com maior variabilidade aqueles com a maior de TRA (90%). A observação dos gráficos de interação não evidencia uma forte interação

entre as duas variáveis, pois não parece haver uma combinação ideal entre ambas, que maximize a eficiência de redução de condutividade (figura 38).

Figura 38 - Efeitos das interações das variáveis TRA e carga hidráulica sobre a eficiência de redução de condutividade



A análise de variância foi conduzida assumindo-se que haveria uma interação entre as duas variáveis na definição da eficiência de redução de condutividade do RDI. As somas de quadrados mostraram que a variável com maior peso sobre a variabilidade desta eficiência foi a TRA. Confirmou-se que a interação das variáveis, em questão, não provocou diferenças estatisticamente significativas entre os cenários (valor $p = 0,5506$), com nível de confiança de 95%. Para efeitos práticos, pode-se escolher qualquer um deles, de preferência o cenário capaz de produzir as maiores eficiências de redução de condutividade, com menor variabilidade. De acordo com o diagrama de boxplot anterior (figura 38), o melhor cenário foi o 1, seguido dos cenários 4, 7 e 5.

Dos quinze cenários avaliados, seis não atingiram os requisitos operacionais recomendados pelo fabricante, pois não foram capazes de reduzir a condutividade da

corrente líquida, após as etapas de rejeito (etapa de dessorção iônica), a valores de condutividade iguais ou inferiores ao da condutividade da água de alimentação ao fim da etapa de limpeza do sistema. São estes os cenários 2, 6, 10, 11, 13 e 14, que foram excluídos da etapa classificatória de seleção para o segundo experimento.

5.2 AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DO RDI NA REMOÇÃO DE DIFERENTES COMPOSTOS IÔNICOS

Dos 15 cenários testados, 9 atenderam a todos os requisitos operacionais pré-estabelecidos, ou seja, reduziram a condutividade da corrente líquida a valores inferiores ou iguais à da condutividade da água de alimentação após as etapas de rejeito e de limpeza do sistema. Conforme descrito anteriormente, os cenários 1, 4 e 7 atingiram as maiores taxas de redução de condutividade, sendo classificados para a segunda etapa de testes (figura 39).

Figura 39 - Cenários selecionados para o segundo experimento

CENÁRIO 1		
Etapa do ciclo de tratamento	Tempo (min)	Vazão (L/min)
Purificação	9,35	6,00
Rejeito - fluxo zero	5,35	0
Rejeito	3,00	6
Limpeza do sistema	1,00	6,0

CENÁRIO 4		
Etapa do ciclo de tratamento	Tempo (min)	Vazão (L/min)
Purificação	7,00	8,00
Rejeito - fluxo zero	3,00	0
Rejeito	3,00	6
Limpeza do sistema	1,00	6,0

CENÁRIO 7		
Etapa do ciclo de tratamento	Tempo (min)	Vazão (L/min)
Purificação	5,60	10,00
Rejeito - fluxo zero	1,60	0
Rejeito	3,00	6
Limpeza do sistema	1,00	6,0

Os três cenários selecionados, para o segundo experimento, contaram com uma taxa de recuperação de água de 70% e, conseqüentemente, com a aplicação de 5,3V de tensão elétrica. A única variável, neste experimento, foi a carga hidráulica aplicada em cada cenário, o que, evidentemente, alterou, também, as cargas orgânicas, iônicas e de sólidos aplicadas.

A tabela 7 apresenta os parâmetros operacionais de cada cenário avaliado além das eficiências de redução de condutividade e dos consumos energéticos específicos.

Tabela 7 - Parâmetros operacionais dos cenários testados e seus impactos sobre o desempenho do RDI (n = 5)

PARÂMETROS OPERACIONAIS	PURIFICADO - CENÁRIO 1				PURIFICADO - CENÁRIO 4				PURIFICADO - CENÁRIO 7			
	Média (DP)	Mínimo	Máximo	CV	Média (DP)	Mínimo	Máximo	CV	Média (DP)	Mínimo	Máximo	CV
Vazão (L/min)	5,78 ± 0,07	5,71	5,90	0,01	7,85 ± 0,10	7,74	8,00	0,01	9,77 ± 0,11	9,69	9,95	0,01
Carga Hidráulica (m ³ /m ³ .h)	28,91 ± 0,36	28,55	29,50	0,01	39,23 ± 0,52	38,70	40,00	0,01	48,83 ± 0,53	48,45	49,75	0,01
Consumo Energético Específico (kWhr/m ³)	1,75 ± 0,14	1,50	1,85	0,08	1,45 ± 0,12	1,25	1,53	0,08	1,26 ± 0,11	1,10	1,35	0,09
Eficiência de Redução de condutividade (%)	84,2 ± 0,05	79,2	91,0	0,06	77,0 ± 0,07	71,2	87,9	0,09	73,3 ± 0,08	65,9	86,1	0,11
Taxa de Recuperação de Água (%)	70 ± 0,32	70,2	70,9	0,0046	70 ± 0,31	69,6	70,3	0,0045	70 ± 0,34	69,7	70,6	0,0048

5.2.1 Caracterização das águas do processo

As tabelas 8, 9 e 10 apresentam as características físico-química do esgoto sanitário tratado a nível terciário e da corrente de água purificada gerada após passagem pelo RDI, nos 3 cenários avaliados.

As tabelas de caracterização do efluente terciário, bem como das águas geradas após o processo RDI (purificado, rejeito e de limpeza do sistema), referentes ao monitoramento realizado no segundo experimento, constam no anexo A.

Tabela 8 - Composição do efluente terciário e da corrente de água purificada gerada após passagem pelo RDI no cenário 1 (n = 5)

PARÂMETROS	EFLUENTE TERCIÁRIO	PURIFICADO - CENÁRIO 1				EFICIÊNCIA MÉDIA
		Média (DP)	Mínimo	Máximo	CV	
Temperatura (°C)	23,80	24,6 ± 0,23	24,30	24,80	0,01	0,0%
pH	7,61	7,02 ± 0,44	6,43	7,47	0,06	7,8%
Turbidez (NTU)	0,62	0,44 ± 0,06	0,40	0,54	0,14	29,0%
Condutividade (uS/cm)	1097	185,4 ± 57,49	109,00	240,00	0,31	84,6%
TDS (ppm)	547	93 ± 28,52	55,00	120,00	0,31	83,0%
OD mg/L	5,10	3,7 ± 0,65	2,80	4,60	0,18	27,5%
DQO (mg O ₂ /L)	41,01	29,77 ± 3,58	24,78	33,35	0,12	27,4%
Alcalinidade Total	176,00	32 ± 12,57	14,00	44,00	0,39	81,8%
N-NH ₄ ⁺ (mg N/L)	34,02	5,46 ± 2,35	2,10	7,56	0,43	84,0%
N-NO ₂ ⁻ (mg N/L)	0,55	0,05 ± 0,01	0,04	0,06	0,20	91,4%
N-NO ₃ ⁻ (mg N/L)	2,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,0%
P-PO ₄ ³⁻ (mg P/L)	1,27	0,5 ± 0,18	0,29	0,74	0,36	60,5%
Cl ⁻ (mg/L)	154,30	9,31	-	-	-	94,0%

Tabela 9 - Composição do efluente terciário e da corrente de água purificada gerada após passagem pelo RDI no cenário 4 (n = 5)

PARÂMETROS	EFLUENTE TERCIÁRIO	PURIFICADO - CENÁRIO 4				EFICIÊNCIA MÉDIA
		Média (DP)	Mínimo	Máximo	CV	
Temperatura (°C)	24,00	24,96 ± 0,11	24,80	25,10	0,00	0,0%
pH	7,65	7,53 ± 0,11	7,43	7,72	0,01	1,6%
Turbidez (NTU)	0,74	0,4 ± 0,05	0,34	0,47	0,13	46,0%
Condutividade (uS/cm)	1056	269,4 ± 79,29	140,00	332,00	0,29	77,1%
TDS (ppm)	528	134,8 ± 39,28	71,00	166,00	0,29	74,5%
OD mg/L	4,50	3,46 ± 0,53	2,70	3,90	0,15	23,1%
DQO (mg O ₂ /L)	24,78	19,1 ± 2,07	15,77	20,73	0,11	22,9%
Alcalinidade Total	176,00	52,4 ± 16,70	24,00	66,00	0,32	70,2%
N-NH ₄ ⁺ (mg N/L)	32,34	8,15 ± 3,18	2,94	10,50	0,39	74,8%
N-NO ₂ ⁻ (mg N/L)	3,16	0,28 ± 0,07	0,18	0,36	0,25	91,2%
N-NO ₃ ⁻ (mg N/L)	7,60	0,36 ± 0,30	0,06	0,69	0,83	95,3%
P-PO ₄ ³⁻ (mg P/L)	1,83	0,86 ± 0,16	0,61	0,99	0,19	52,9%
Cl ⁻ (mg/L)	145,00	14,70	-	-	-	89,9%

Tabela 10 - Composição do efluente terciário e da corrente de água purificada gerada após passagem pelo RDI no cenário 7 (n = 5)

PARÂMETROS	EFLUENTE TERCIÁRIO	PURIFICADO - CENÁRIO 7				EFICIÊNCIA MÉDIA
		Média (DP)	Mínimo	Máximo	CV	
Temperatura (°C)	24,30	25,34 ± 0,25	25,10	25,70	0,01	0,0%
pH	7,57	6,81 ± 0,10	6,69	6,91	0,01	10,0%
Turbidez (NTU)	0,46	0,43 ± 0,13	0,33	0,65	0,30	6,5%
Condutividade (uS/cm)	1076	296,6 ± 87,39	162,00	388,00	0,29	74,0%
TDS (ppm)	538	148,4 ± 43,73	81,00	194,00	0,29	72,4%
OD (mg/L)	4,60	4,84 ± 0,92	3,40	5,90	0,19	0,0%
DQO (mg O ₂ /L)	31,99	19,16 ± 6,01	13,51	25,98	0,31	40,1%
Alcalinidade Total	146,00	47,6 ± 34,16	0,00	78,00	0,72	67,4%
N-NH ₄ ⁺ (mg N/L)	28,14	7,42 ± 3,19	2,52	10,36	0,43	73,6%
N-NO ₂ ⁻ (mg N/L)	4,12	0,5 ± 0,12	0,35	0,66	0,24	87,9%
N-NO ₃ ⁻ (mg N/L)	8,56	2,34 ± 0,68	1,56	3,28	0,29	72,7%
P-PO ₄ ³⁻ (mg P/L)	1,89	1,1 ± 0,27	0,70	1,33	0,25	41,6%
Cl ⁻ (mg/L)	148,42	16,66	-	-	-	88,8%

Verificou-se aumento nos valores de condutividade de saída na corrente de purificado, na segunda etapa de testes (experimento 2), em relação aos valores encontrados no primeiro experimento para os mesmos cenários operacionais (1, 4 e 7).

Os resultados do primeiro experimento apontaram condutividade de saída de 69,80 uS/cm, 159,77 uS/cm e 141,51 uS/cm, com eficiências de redução de condutividade de 92,9%, 84,6% e 83,2% para os cenários 1, 4 e 7, respectivamente. Valores superiores aos observados na segunda etapa de testes, atingindo eficiências de redução de condutividade de 84,6%, 77,1% e 74%, com condutividade de saída de 185,4 uS/cm, 269,4 uS/cm e 296,6 uS/cm (cenário 1, 4 e 7) (tabelas 6, 8, 9 e 10).

As eficiências de redução de condutividade sofreram impacto negativo com o aumento da carga hidráulica aplicada, provocando acréscimo nos valores de condutividade de saída da corrente de água purificada, comportamento semelhante aos encontrados no experimento anterior. Resultados esperados, visto que a carga hidráulica aplicada determina o tempo no qual os íons estarão no interior da célula

CDI em contato com os eletrodos. Logo, cargas hidráulicas mais baixas facilitam a ocorrência do processo de eletrossorção dos íons contidos da corrente aquosa e, conseqüentemente, aumentam a eficiência de remoção iônica.

Assim como os valores de condutividade, os valores de concentração dos íons monitorados, amônio, nitrito, nitrato e ortofosfato, na corrente de água purificada, apresentaram variabilidade a depender da carga hidráulica aplicada (cenário 1, 4 e 6). Atingindo concentrações de: 5,46 mg N/L, 8,15 mg N/L e 7,42 mg N/L (amônio); 0,05 mg N/L, 0,28 mg N/L, 0,50 mg N/L (nitrito); 0 mg N/L, 0,36 mg N/L e 2,34 mg N/L (nitrato) e 0,50 mg P/L, 0,86 mg P/L e 1,10 mg P/L (ortofosfato), nos cenários 1, 4 e 7, respectivamente.

O íon amônio apresentou concentração de saída, na corrente de água purificada, ligeiramente superior no cenário 4, em comparação ao cenário 7, efeito do aumento da concentração desse composto na corrente de alimentação, visto que a eficiência de remoção, no cenário 4, é superior a do cenário 7.

Todos os compostos monitorados obtiveram reduções em suas eficiências de remoção iônica, conforme a carga hidráulica aplicada se intensificava, com valores variando de: 84,0% a 73,6 (amônio), 91,4% a 87,9% (nitrito), 100% a 72,7% (nitrato) e 60,5% a 41,6% (ortofosfato). O íon ortofosfato apresentou os menores valores de eficiência de remoção, seguido pelo íon amônio, já os íons nitrato e nitrito apresentaram as melhores eficiências de remoção. Este fato foi observado devido, principalmente, às concentrações iniciais de cada íon na corrente de alimentação, fato que será explanado, com mais detalhes, nos tópicos a seguir.

5.2.2 Perda de eficiência ao longo das repetições dos ciclos de tratamento

Tal como observado nos testes da etapa 1, referentes à redução de condutividade do efluente terciário, observou-se, na etapa 2, uma perda de eficiência do RDI na remoção dos compostos iônicos (amônio, nitrito, nitrato e ortofosfato), ao longo de múltiplos ciclos sequenciais sem interrupção.

Foram realizadas 5 repetições sequenciais e ininterruptas para cada um dos cenários avaliados (6 L/min, 8 L/min e 10 L/min) (Tabela 11).

Observou-se maior redução da eficiência de remoção para os íons ortofosfato e amônio entre a primeira e a quinta repetição do ciclo de tratamento, com redução de: 35,4%, 19,8% e 33,6% (ortofosfato) e 16%, 23,4% e 27,8% (amônio), para os cenários 1, 4 e 7, respectivamente. Já os íons nitrato e nitrito apresentaram maior estabilidade de eficiência de remoção com redução de: 0%, 0,4% e 20% (nitrato) e 4%, 5,7% e 7,6% (nitrito). O íon nitrato não apresentou redução de eficiência de remoção, ao longo de cinco ciclos de tratamento, no cenário com menor carga hidráulica (cenário 1). Em contraste, apresentou pico de perda de eficiência ao longo das repetições com maior carga hidráulica, indicativo de possível erro de medição deste composto em particular.

Tabela 11 - Dados da eficiência de remoção iônica ao longo de cinco repetições dos ciclos de tratamento

Parâmetro	Repetição	Cenário 1			Cenário 4			Cenário 7		
		Entrada	Saída	Eficiência	Entrada	Saída	Eficiência	Entrada	Saída	Eficiência
Amônio (mg N/L)	1	34,02	2,10	93,8%	32,34	2,94	90,9%	28,14	2,52	91,0%
	2		3,92	88,5%		7,28	77,5%		6,02	78,6%
	3		6,58	80,7%		10,22	68,4%		8,68	69,2%
	4		7,14	79,0%		9,80	69,7%		9,52	66,2%
	5		7,56	77,8%		10,50	67,5%		10,36	63,2%
	Média (DP)	5,46 ± 2,35	84,0%	8,15 ± 3,18	74,8%	7,42 ± 3,19	73,6%			
	Mínimo	2,10	2,94	2,52						
Máximo	7,56	10,50	10,36							
CV	0,43	0,39	0,43							
Nitrito (mg N/L)	1	0,55	0,04	93,6%	3,16	0,18	94,2%	4,12	0,35	91,6%
	2		0,04	92,3%		0,23	92,6%		0,45	89,2%
	3		0,05	91,4%		0,29	90,8%		0,47	88,7%
	4		0,05	90,1%		0,32	89,8%		0,58	85,8%
	5		0,06	89,6%		0,36	88,5%		0,66	84,0%
	Média (DP)	0,05 ± 0,01	91,4%	0,28 ± 0,07	91,2%	0,5 ± 0,12	87,9%			
	Mínimo	0,04	0,18	0,35						
Máximo	0,06	0,36	0,66							
CV	0,20	0,25	0,24							
Nitrato (mg N/L)	1	2,00	0,00	100,0%	7,60	0,06	99,2%	8,56	1,56	81,8%
	2		0,00	100,0%		0,29	96,1%		1,81	78,9%
	3		0,00	100,0%		0,69	90,9%		2,46	71,3%
	4		0,00	100,0%		0,66	91,4%		2,59	69,8%
	5		0,00	100,0%		0,09	98,8%		3,28	61,8%
	Média (DP)	0,00	100,0%	0,36 ± 0,30	95,3%	2,34 ± 0,68	72,7%			
	Mínimo	0,00	0,06	1,56						
Máximo	0,00	0,69	3,28							
CV	0,00	0,83	0,29							
Ortofosfato (mg P/L)	1	1,27	0,29	77,1%	1,83	0,61	66,5%	1,89	0,70	63,2%
	2		0,39	69,7%		0,79	56,9%		0,97	48,9%
	3		0,49	61,7%		0,95	48,0%		1,22	35,6%
	4		0,60	52,4%		0,99	46,1%		1,31	30,9%
	5		0,74	41,7%		0,98	46,7%		1,33	29,6%
	Média (DP)	0,5 ± 0,18	60,5%	0,86 ± 0,16	52,9%	1,1 ± 0,27	41,6%			
	Mínimo	0,29	0,61	0,70						
Máximo	0,74	0,99	1,33							
CV	0,36	0,19	0,25							

Verificou-se que os testes, com as maiores cargas hidráulicas, sofreram maior impacto na perda de eficiência de remoção iônica ao longo das repetições, com aumento mais rápido da concentração dos íons na corrente de purificado.

A perda de eficiência, ao longo de múltiplos ciclos de tratamento, pode ser interpretada como efeito de íons remanescentes (de ciclos de tratamento anteriores) no interior dos eletrodos, devido, principalmente, das etapas de regeneração dos eletrodos insuficientes, afetando o ciclo de tratamento subsequente.

Demirer et al. (2013) observaram, em testes experimentais com CDI, em operação contínua, que íons remanescentes de ciclos de tratamento anteriores são a causa considerável de declínio de desempenho, em termos de adsorção de íons. Este efeito é menos acentuado em sistemas CDI operados com tempo mais longo da etapa de rejeito, devido à regeneração mais eficiente do sistema.

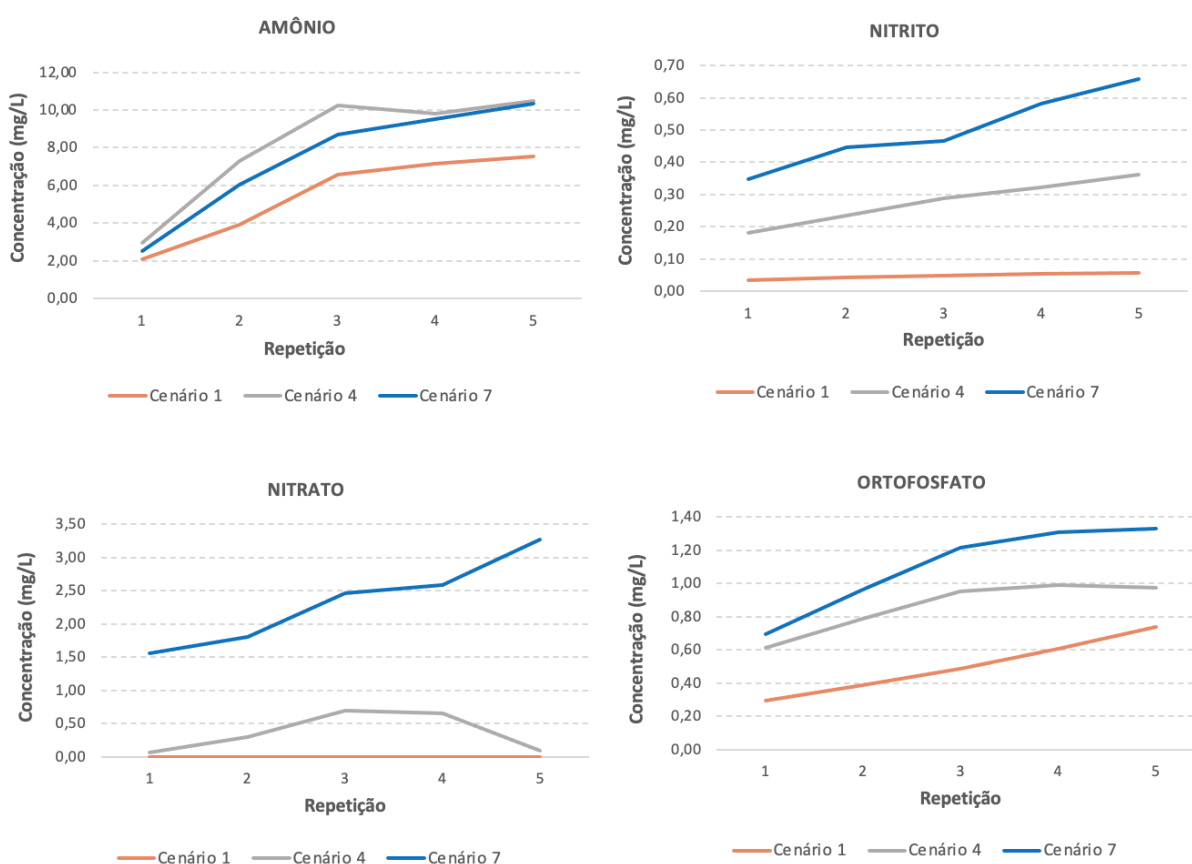
Em relação a menor perda de eficiência ao longo das repetições dos ciclos de tratamento pelos íons nitrato e nitrito, isso é observado por conta do fato desses íons estarem em menores concentrações, quando comparados ao composto amônio. Logo, grande parte dos íons disponíveis é adsorvida antes dos eletrodos atingirem a saturação, atingindo altos valores de remoção. Esse efeito é oposto ao observado com a amônio, composto encontrado em maior concentração na corrente de alimentação, no qual o efeito de uma possível insuficiente regeneração dos eletrodos e conseqüente capacidade de adsorção de íons inferior, no ciclo de tratamento subsequente, causa maior impacto na sua concentração de saída, resultando em eficiências de remoção inferiores (figura 40).

Quanto ao íon ortofosfato, apesar de estar em menor concentração, frente aos demais íons, com exceção do primeiro cenário, no qual o nitrato é o íon com menor concentração, a baixa seletividade iônica do ortofosfato é a provável responsável pelo impacto sobre o resultado de piora na eficiência de remoção deste íon em condição constante de operação.

Huyskens; Helsen; Haan, (2013) destacam que a concentração média do íon na corrente afluyente exerce forte influência positiva na quantidade de sal

removida. Por outro lado, a eficiência média de remoção de íons é afetada, negativamente, uma vez que uma concentração maior na corrente afluyente resulta em uma eficiência de remoção de íons mais baixa.

Figura 40 - Aumento da concentração dos compostos iônicos na corrente de purificado ao longo de cinco repetições do ciclo de tratamento (n = 5)



5.2.3 Efeito da carga hidráulica na remoção de diferentes compostos iônicos no RDI

Observou-se que a carga hidráulica aplicada exerceu influência nas eficiências médias de remoção iônica atingidas, independente do íon avaliado. As cargas hidráulicas mais baixas resultaram em melhores eficiências, pois o maior tempo de contato entre o líquido e os eletrodos favoreceu o processo de eletrossorção dos íons (Tabelas 12 e 13). Não obstante, talvez esse comportamento não possa ser

generalizado, uma vez que, de acordo com Tang et al. (2019), cargas hidráulicas muito baixas favorecem o surgimento de zonas mortas na região espaçadora dos eletrodos.

Constatou-se, ainda, significativa diferença entre as eficiências de remoção iônica, a depender do íon monitorado, ficando claro que competem pelos locais de eletrossorção nos eletrodos (Tabela 12).

Tabela 12 - Eficiências médias de remoção iônica dos parâmetros monitorados

PARÂMETROS	EFLUENTE TERCIÁRIO	PURIFICADO CENÁRIO 1				EFICIÊNCIA MÉDIA
		Média (DP)	Mínimo	Máximo	CV	
N-NH ₄ ⁺ (mg N/L)	34,02	5,46 ± 2,35	2,10	7,56	0,43	84,0%
N-NO ₂ ⁻ (mg N/L)	0,55	0,05 ± 0,01	0,04	0,06	0,20	91,4%
N-NO ₃ ⁻ (mg N/L)	2,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,0%
P-PO ₄ ³⁻ (mg P/L)	1,27	0,5 ± 0,18	0,29	0,74	0,36	60,5%

PARÂMETROS	EFLUENTE TERCIÁRIO	PURIFICADO CENÁRIO 4				EFICIÊNCIA MÉDIA
		Média (DP)	Mínimo	Máximo	CV	
N-NH ₄ ⁺ (mg N/L)	32,34	8,15 ± 3,18	2,94	10,50	0,39	74,8%
N-NO ₂ ⁻ (mg N/L)	3,16	0,28 ± 0,07	0,18	0,36	0,25	91,2%
N-NO ₃ ⁻ (mg N/L)	7,60	0,36 ± 0,30	0,06	0,69	0,83	95,3%
P-PO ₄ ³⁻ (mg P/L)	1,83	0,86 ± 0,16	0,61	0,99	0,19	52,9%

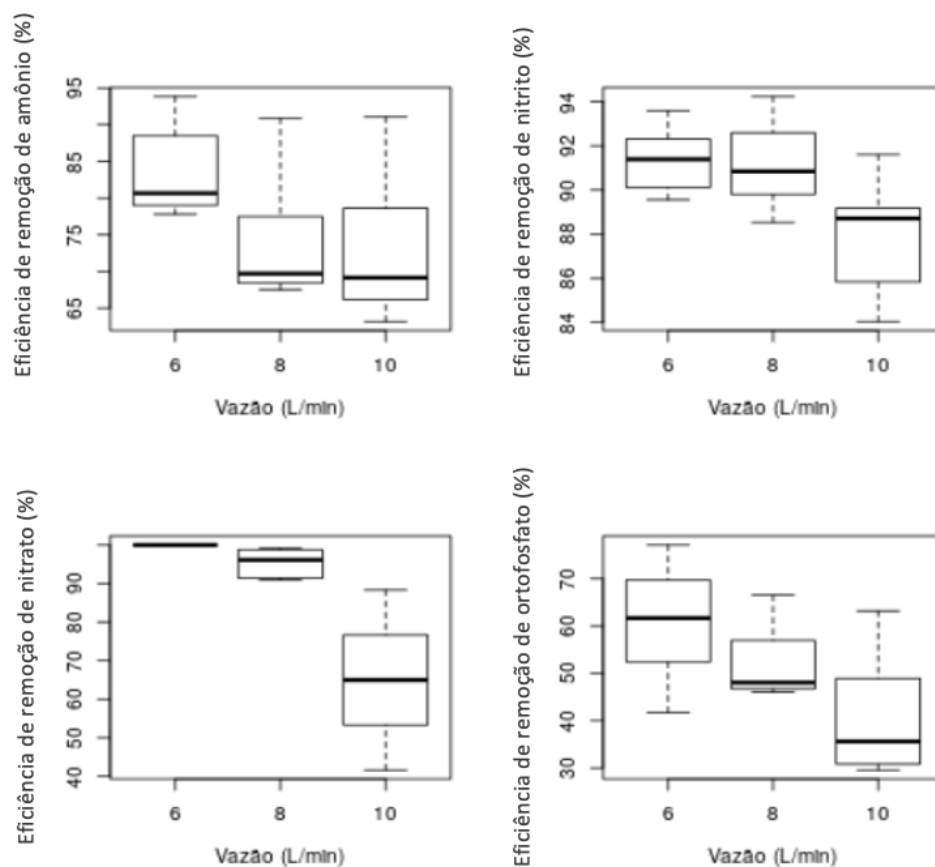
PARÂMETROS	EFLUENTE TERCIÁRIO	PURIFICADO CENÁRIO 7				EFICIÊNCIA MÉDIA
		Média (DP)	Mínimo	Máximo	CV	
N-NH ₄ ⁺ (mg N/L)	28,14	7,42 ± 3,19	2,52	10,36	0,43	73,6%
N-NO ₂ ⁻ (mg N/L)	4,12	0,5 ± 0,12	0,35	0,66	0,24	87,9%
N-NO ₃ ⁻ (mg N/L)	8,56	2,34 ± 0,68	1,56	3,28	0,29	72,7%
P-PO ₄ ³⁻ (mg P/L)	1,89	1,1 ± 0,27	0,70	1,33	0,25	41,6%

Tabela 13 - Carga hidráulica aplicada aos cenários 1, 4 e 7 nas etapas de purificação

PARÂMETRO OPERACIONAL	PURIFICADO		
	CENÁRIO 1	CENÁRIO 4	CENÁRIO 7
Carga Hidráulica (m ³ /m ³ .h)			
Média (DP)	28,91 ± 0,36	39,23 ± 0,52	48,83 ± 0,53
Mínimo	28,55	38,70	48,45
Máximo	29,50	40,00	49,75
CV	0,01	0,01	0,01

Verificou-se uma maior perda de eficiência na remoção dos diferentes íons de interesse, com o aumento da carga hidráulica. Para a vazão de 10 L/min, o composto com a menor redução foi o ortofosfato; e o composto com maior redução foi o nitrito. Sob a vazão de 6 L/min, verificou-se as maiores eficiência de remoção para todos os compostos analisados, sendo o melhor desempenho observado com relação ao nitrato (figura 41).

Figura 41 - Diagrama de boxplots dos efeitos da variabilidade da vazão nas eficiências de remoção iônica



Villar et al. (2010) observaram que a quantidade de íons adsorvidos aumenta, consideravelmente, quando a concentração da solução de alimentação aumenta. Isso ocorre dado que menores concentrações na solução de alimentação limitam a quantidade de íons que poderão ser adsorvidos. Logo, em soluções com mais de um

íon, em concentrações distintas, o íon em maior concentração, geralmente, atinge maiores quantidades de íons removidos. Por outro lado, sua eficiência de remoção iônica, frente aos íons em menores concentrações, é inferior (MOSSAD; ZOU, 2012).

Conforme reportado na literatura, foi observada correlação positiva entre a concentração inicial de um determinado íon e sua preferência de eletrossorção frente aos outros íons (tabela 15). Além da concentração dos íons na corrente de alimentação, em soluções com múltiplos íons, a seletividade por eletrossorção pode ser estabelecida por fatores, como: carga elétrica e raio iônico (HOU; HUANG, 2013). As propriedades químicas dos íons avaliados são detalhadas na tabela 14 abaixo.

Tabela 14 - Propriedades químicas dos compostos iônicos avaliados

PARÂMETROS	CARGA	RAIO IÔNICO (nm)
N-NH ₄ ⁺	+ 1	0,148
N-NO ₂ ⁻	- 1	0,192
N-NO ₃ ⁻	- 1	0,179
P-PO ₄ ³⁻	- 3	0,238

Fonte: Adaptado de Marcus (1991)

Os resultados do segundo experimento indicaram que o fator concentração do íon, na entrada do RDI, apresentou forte influência na seletividade de eletrossorção dos íons, quando avaliada a quantidade de íon removida, frente a componentes em menores concentrações (tabela 15).

O íon amônio, presente em maior concentração na entrada do RDI e com menor raio atômico, obteve os valores mais elevados de quantidade de íons adsorvidos nos eletrodos durante a etapa de purificação. Porém, sua alta concentração na corrente líquida de alimentação, comparado aos demais íons, provocou associação negativa quanto à eficiência de remoção iônica. Esse resultado era esperado, visto que compostos, em menores concentrações, são adsorvidos, em sua grande maioria, no início do processo de eletrossorção, antes que os eletrodos atinjam a saturação. Com isso, componentes em maiores concentrações apresentam: vantagens, quanto à quantidade de íons removidos da corrente líquida de alimentação; e desvantagens, no que tange a eficiência de remoção iônica.

Na figura 40, os íons nitrito e nitrato sofrem menores variações de eficiência de remoção, resultante das concentrações menores na entrada do RDI. Todavia, apresentam menor quantidade de íon removido, frente a amônio, consequência da menor concentração na entrada do RDI e sua menor seletividade, devido a mesma carga elétrica e maior raio atômico.

A seletividade do NO_3^- com relação ao NO_2^- manteve-se elevada em todos os cenários avaliados, sugerindo eletrossorção preferencial pelo íon nitrato. Essa maior seletividade foi determinada pela maior concentração e menor raio iônico do íon nitrato, visto que ambos (nitrito e nitrato) possuem a mesma carga elétrica (HASSANVAND et al., 2018).

A concentrações de entrada, saída e retida nos eletrodos, durante a etapa de purificação, para os compostos monitorados, são apresentadas na tabela 15.

Tabela 15 - Concentrações de entrada, saída e retida nos eletrodos durante a etapa de purificação, nos cenários 1, 4 e 7 (n = 5)

Parâmetro	Repetição	ETAPA DE PURIFICAÇÃO								
		Cenário 1			Cenário 4			Cenário 7		
		Entrada	Saída	Retida	Entrada	Saída	Retida	Entrada	Saída	Retida
Amônio (mg N/L)	1		2,10	31,92		2,94	29,40		2,52	25,62
	2		3,92	30,10		7,28	25,06		6,02	22,12
	3	34,02	6,58	27,44	32,34	10,22	22,12	28,14	8,68	19,46
	4		7,14	26,88		9,80	22,54		9,52	18,62
	5		7,56	26,46		10,50	21,84		10,36	17,78
Nitrito (mg N/L)	1		0,04	0,51		0,18	2,98		0,35	3,77
	2		0,04	0,51		0,23	2,93		0,45	3,67
	3	0,55	0,05	0,50	3,16	0,29	2,87	4,12	0,47	3,65
	4		0,05	0,50		0,32	2,84		0,58	3,54
	5		0,06	0,49		0,36	2,80		0,66	3,46
Nitrato (mg N/L)	1		0,00	2,00		0,06	7,54		1,56	7,00
	2		0,00	2,00		0,29	7,31		1,81	6,75
	3	2,00	0,00	2,00	7,60	0,69	6,91	8,56	2,46	6,10
	4		0,00	2,00		0,66	6,94		2,59	5,97
	5		0,00	2,00		0,09	7,51		3,28	5,28
Ortofosfato (mg P/L)	1		0,29	0,98		0,61	1,22		0,70	1,19
	2		0,39	0,88		0,79	1,04		0,97	0,92
	3	1,27	0,49	0,78	1,83	0,95	0,88	1,89	1,22	0,67
	4		0,60	0,67		0,99	0,84		1,31	0,58
	5		0,74	0,53		0,98	0,85		1,33	0,56

Em soluções multi-iônicas, em que os distintos compostos se encontram nas mesmas concentrações, a capacidade de eletrossorção é dependente da carga elétrica e do raio iônico. Íons divalentes são adsorvidos mais facilmente do que íons

monovalentes, resultando em uma maior seletividade de eletrossorção. Sendo assim, a razão de carga elétrica e de raio iônico interferem na atração eletrostática dos íons pelos eletrodos, determinando a eficiência do processo de eletrossorção e seletividade dos íons (CHEN et al., 2015; LI et al., 2016). Apesar da capacidade de eletrossorção ser dependente da carga elétrica dos íons, o PO_4^{3-} , composto iônico com maior carga elétrica dos íons monitorados, apresentou menor eficiência de remoção. O fator significativo para sua baixa seletividade iônica, possivelmente, se dá devido a sua baixa concentração e o seu maior raio iônico, resultando em menor quantidade de íons removidos e menor eficiência de remoção frente aos demais íons.

Destaca-se que, apesar dos íons, com maiores cargas, estejam associados à interações mais fortes, com a superfície dos eletrodos, efeitos combinados, como íons com maior carga elétrica e maior raio iônico, pode encontrar restrições para penetrar nos poros dos eletrodos, indicando que a seletividade dos íons não é dependente de um único fenômeno. Em vez disso, depende de uma combinação de fatores, em especial, carga elétrica, raio iônico e concentração (LI; YANTING; STEWART; TANG, 2018; SAKAR et al., 2019).

Estudos realizados por Mubita et al. (2019) e Hawks et al. (2019) demonstraram que, em soluções multi-iônicas com presença de cloretos (raio atômico de 0,181nm), há prevalência de adsorção do íon cloreto, frente a íons divalentes (sulfato, raio atômico de 0,230nm) com maior raio atômico, indicando que os poros dos eletrodos são mais facilmente acessados por íons com menor raio atômico (MARCUS, 1991).

Os mesmos estudos indicaram prevalência de adsorção do íon nitrato frente aos íons cloreto e sulfato, sugerindo que o tamanho do poro do eletrodo e o tamanho do raio atômico dos íons exercem forte influência na seletividade de eletrossorção.

Neste sentido, a presença de íons cloreto é outro fator de impacto na baixa seletividade de eletrossorção do íon ortofosfato, uma vez que possui menor raio atômico e provável eletrossorção preferencial, frente ao íon ortofosfato.

5.2.4 Efeitos combinados da carga hidráulica e das repetições do ciclo de tratamento na eficiência de remoção de diferentes compostos iônicos pelo RDI

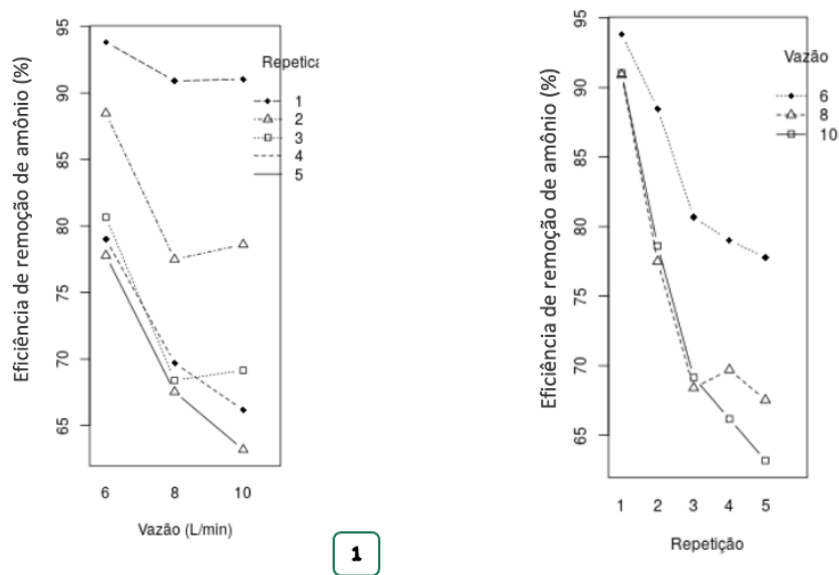
Os efeitos do aumento da carga hidráulica e do aumento das repetições do ciclo de tratamento nas quantidades de íons removidos e nas eficiências de remoção, para cada composto monitorado, são detalhados a seguir:

- **Amônio**

O componente iônico amônio apresentou as maiores quantidades de íons removidos no sistema RDI. A condição de operação, que obteve melhores valores, foi com a aplicação de vazão de 6 L/h (cenário 1), na primeira repetição do ciclo de tratamento, atingindo 31,92 mg N/L, removido após a etapa de purificação. Observou-se redução na quantidade de íons removidos, à medida que aumentava o número de repetições (26,46 mg N/L, na quinta repetição, com vazão de 6 L/h). O mesmo é observado quando a carga hidráulica aplicada se intensificava, atingindo valores de remoção de 25,62 mg N/L, na primeira repetição; e 17,78 mg N/L, na quinta repetição, com aplicação da vazão de 10 L/h (cenário 7) (tabela 15).

Independentemente da vazão aplicada ao teste, as melhores eficiências de remoção sempre foram observadas na primeira repetição. A perda da eficiência foi paulatina, ao longo das repetições, sendo as menores obtidas na última repetição. Verificou-se uma queda forte nas eficiências, quando a vazão passa de 6 L/min para 8 L/min. O perfil da variação de eficiência de remoção, no decorrer das repetições, é muito similar para as maiores vazões, com exceção das últimas repetições (figura 42).

Figura 42 - Efeitos da interação entre a vazão de alimentação do RDI (1) e o número da repetição (2) sobre a eficiência de remoção do íon amônio



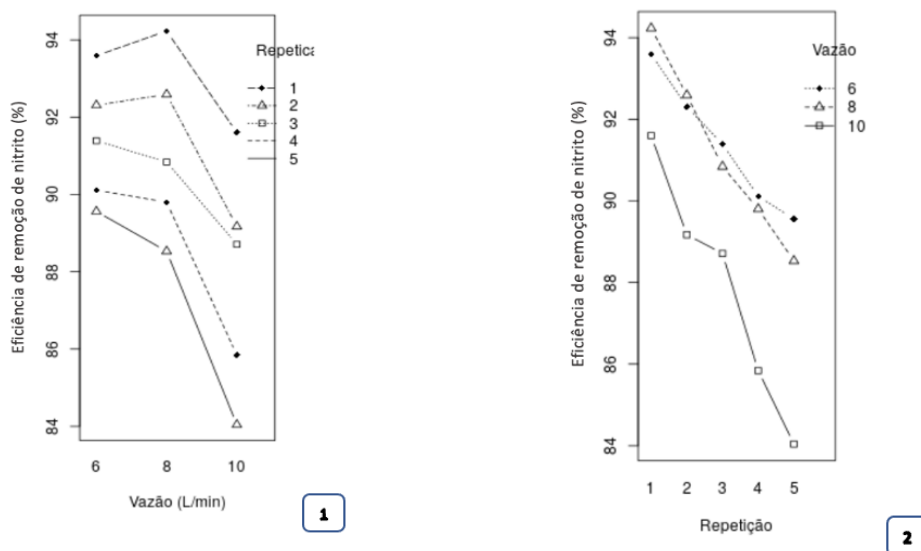
A análise de variância, considerando as vazões e as repetições, confirmou que esses dois fatores influenciaram, significativamente, nas eficiências de remoção de amônio. O teste de comparação, de Tukey, para as eficiências, em função da vazão de entrada, indicou que não há diferença significativa entre os resultados obtidos com as vazões 8 L/min e 10 L/min. Quando a vazão aumentou de 6 L/min para 8 L/min, a eficiência de remoção caiu entre 4,4% e 14% (ANEXO B).

- **Nitrito**

Constatou-se uma melhora na eficiência de remoção de nitrito, quando a vazão aplicada ao teste aumentou de 6 L/min para 8 L/min, nas duas primeiras repetições; seguida de um leve declínio, ao longo das repetições, quando comparado à menor vazão. Na vazão máxima, as eficiências de remoção caíram, drasticamente, em todas as repetições, consequência do menor tempo de contato da água com os eletrodos, afetando o processo de eletrossorção dos íons (figura 43).

No que tange à quantidade de íons removidos, na vazão mais baixa aplicada (6 L/h), a quantidade de íons removidos se manteve, relativamente, constante ao longo das repetições do ciclo de tratamento, com: remoção de 0,51 mg N/L, na primeira repetição; e 0,49 mg N/L, na quinta repetição (tabela 15).

Figura 43 - Efeitos da interação entre a vazão de alimentação do RDI (1) e o número da repetição (2) sobre a eficiência de remoção de nitrito



A análise de variância indicou que tanto a vazão, quanto às repetições impactaram, significativamente, nas eficiências de remoção de nitritos, sendo que: a maior influência foi exercida pela quantidade de repetições.

O teste de comparação, de Tukey, indicou que não houve diferença significativa nas eficiências médias das vazões 6 L/min e 8 L/min. Quando a vazão foi aumentada de 8 L/min para 10 L/min, houve uma queda de eficiência entre 2% e 5%. O mesmo aconteceu quando a vazão foi aumentada de 6 L/min para 10 L/min (ANEXO B).

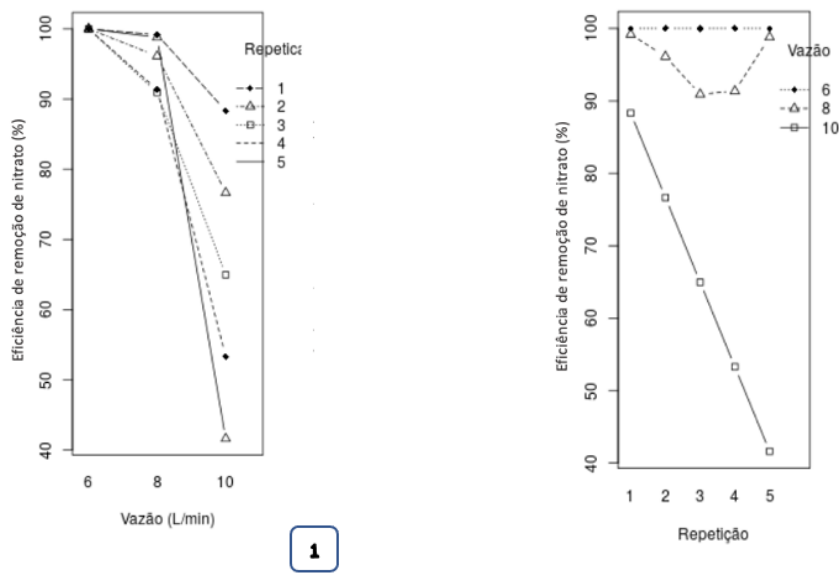
• Nitrito

O composto nitrito não apresentou variação na quantidade de íons removidos, na vazão mais baixa aplicada (6 L/h), atingindo remoção máxima em todas as repetições do ciclo de tratamento. Por outro lado, na vazão mais alta (10 L/h), apresentou intenso decréscimo na quantidade de íons removidos, com o aumento da carga hidráulica e do número de repetições, atingindo 7,0 mg N/L na primeira repetição e 5,28 mg N/L na última repetição (tabela 15).

A eficiência de remoção do nitrito foi muito inferior para a maior vazão aplicada ao teste (10 L/min). Destaca-se que não houve alteração da eficiência de remoção na menor vazão aplicada (6 L/min), o que pode ser um indicativo de algum problema na medição desse composto para essa vazão, em particular.

A eficiência de remoção para a vazão máxima aplicada apresentou acentuado decaimento, enquanto que, com a vazão intermediária (8 L/min), ocorreu recuperação da eficiência, na última repetição, chegando, praticamente, ao mesmo nível da primeira repetição. Tal fato corrobora com a hipótese de haver ocorrido algum problema na medição (figura 44).

Figura 44 - Efeitos da interação entre a vazão de alimentação do RDI (1) e o número da repetição (2) sobre a eficiência de remoção de nitrato



A análise de variância confirmou que a vazão aplicada teve influência significativa nas eficiências de remoção. Contudo, a repetição não aparenta causar influência significativa.

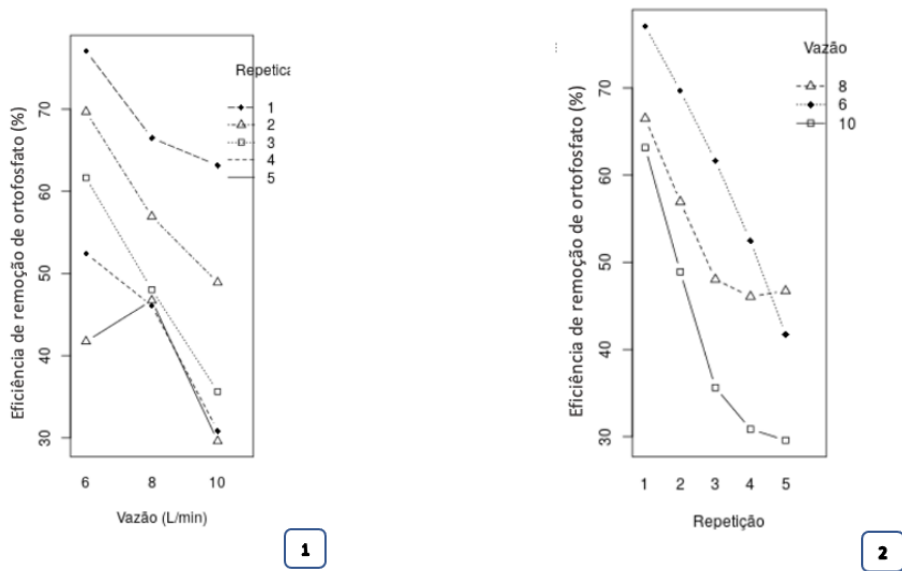
O teste, de Tukey, indicou que não houve diferença significativa entre as vazões 6 L/min e 8 L/min. As diferenças de eficiência de remoção, decorrentes do aumento de 8 L/min para 10 L/min, e de 6 L/min para 10 L/min, foram muito similares, com quedas entre 12% e 50% (ANEXO B).

- **Ortofosfato**

Verificou-se um comportamento atípico da eficiência de remoção desse composto na repetição 5, caracterizada por uma melhoria no resultado de eficiência de remoção na vazão aplicada intermediária (8 L/min), seguida de uma queda abrupta.

Novamente, as melhores eficiências de remoção foram observadas, na primeira repetição, para a menor vazão (figura 45). Com relação à quantidade de íon removida, ocorreu decréscimo em todas as vazões aplicadas, com redução mais intensa na vazão mais alta (10 L/h), removendo 1,19 mg P/L, na primeira repetição, e 0,56 mg P/L, na última repetição (tabela 15).

Figura 45 - Efeitos da interação entre a vazão de alimentação do RDI (1) e o número da repetição (2) sobre a eficiência de remoção de ortofosfato



A análise de variância confirmou uma forte influência da vazão aplicada e da quantidade de repetições sobre as eficiências de remoção de ortofosfatos. O teste de comparação de médias, de Tukey, confirmou que não ocorreu diferença significativa nas eficiências de remoção para vazões de 6 L/min e 8 L/min. As diferenças entre 8 L/min e 10 L/min foram bem variáveis, com quedas entre 3% e 20%. Porém, quando a vazão aumentou de 6 L/min para 10 L/min, notou-se uma queda aproximada nas eficiências entre 12% e 30% (ANEXO B).

5.3 BALANÇO DE MASSA DO SISTEMA RDI

Foram realizados cálculos de balanço de massa para os íons: amônio, nitrito, nitrato e ortofosfato. Para elaboração dos balanços de massa, optou-se por seleccionar os cenários operacionais em que ocorreram as maiores eficiências de remoção específica de cada íon. Assim, foram seleccionadas: a repetição 1, do cenário 1, na remoção de amônio, nitrato e ortofosfato; e a repetição 1, do cenário 4, na remoção de nitrito.

Os cálculos dos balanços de massa dos íons amônio, nitrito, nitrato e ortofosfato, em todas as condições operacionais impostas e ao longo das repetições dos ciclos de tratamento, estão no ANEXO C. Nas figuras 46 a 49, os resultados dos balanços de massa dos íons, no RDI, são apresentados na forma de diagrama Sankey. Foram realizados cálculos de balanço de massa para os íons amônio, nitrito, nitrato e ortofosfato.

5.3.1 Condições operacionais e de desempenho consideradas nos balanços de massa

Condições operacionais e de desempenho consideradas nos balanços de massa são apresentadas na tabela 16.

Tabela 16 - Condições operacionais e de desempenho consideradas para cálculos de balanço de massa (n = 1)

CENÁRIO 1 - REPETIÇÃO 1				
PARÂMETROS	EFLUENTE Terciário	PURIFICAÇÃO	REJEITO	LIMPEZA DO SISTEMA
Vazão (L/min)	-	5,9	5,63	5,78
Tempo (min)	-	9,35	3	1
N-NH ₄ ⁺ (mg N/L)	34,02	2,10	11,20	26,04
N-NO ₃ ⁻ (mg N/L)	2,00	0,00	1,90	5,23
P-PO ₄ ³⁻ (mg P/L)	1,27	0,29	0,44	0,70
CENÁRIO 4 - REPETIÇÃO 1				
	EFLUENTE Terciário	PURIFICAÇÃO	REJEITO	LIMPEZA DO SISTEMA
Vazão (L/min)	-	8,00	5,95	5,9
Tempo (min)	-	7	3	1
N-NO ₂ ⁻ (mg N/L)	3,16	0,18	0,78	1,06

5.3.2 Cálculo da massa de entrada e saída do sistema

Para o cálculo da massa, foram consideradas as equações 26 a 32, sendo os resultados apresentados na tabela 17. Quanto às massas, que entram e saem do sistema em suas respectivas correntes de água, é importante ressaltar que a massa de entrada no sistema, na etapa de limpeza do sistema, refere-se à etapa de limpeza do ciclo anterior, visto que sua configuração operacional constitui o processo de adsorção de íons. Logo, o ciclo de tratamento posterior, iniciado com a etapa de purificação, é iniciado com a presença de íons adsorvidos nos eletrodos do equipamento.

No caso da primeira repetição do ciclo de tratamento, como é o caso das condições abaixo analisadas, é considerada a massa da etapa de limpeza do sistema, executada sempre que o equipamento RDI é iniciado. As condições operacionais impostas, em todas as etapas dos ciclos de tratamento, consideradas para o cálculo do balanço de massa, constam na tabela 16.

Tabela 17 - Resultados dos cálculos da massa de cada componente nas correntes de entrada e saída do sistema RDI

PARÂMETRO		PURIFICADO	REJEITO	LIMPEZA DO SISTEMA
AMÔNIO (mg)	Entrada	1876,71	574,60	138,80
	Saída	115,85	1156,29	106,24
NITRITO (mg)	Entrada	176,74	56,33	12,99
	Saída	10,19	40,14	4,34
NITRATO (mg)	Entrada	110,33	33,78	8,16
	Saída	0	229,38	21,35
ORTOFOSFATO (mg)	Entrada	70,06	21,45	5,18
	Saída	16,05	41,41	2,85

A somatória de toda massa contida na corrente de entrada (efluente terciário) e de saída, durante as etapas do ciclo de tratamento (purificação, rejeito e limpeza do sistema), permite ao pesquisador determinar a quantidade de massa retida ou gerada pelo sistema.

A tabela 18 exibe os resultados do balanço de massa total dos íons amônio, nitrito, nitrato e ortofosfato, exibindo a massa total que entra e sai do RDI, em um ciclo de tratamento completo (etapas de purificação, rejeito e limpeza do sistema). Além disso, mostra o total retido ou gerado ao final (constituindo a massa total que entra, menos a massa que sai do RDI).

Tabela 18 - Cálculo da massa total de entrada, saída e retida no RDI

Parâmetros	Entrada	Saída	Retido
AMÔNIO (mg)	2590,11	1378,38	1211,73
NITRITO (mg)	246,07	54,68	191,39
NITRATO (mg)	152,27	250,74	-98,47
ORTOFOSFATO (mg)	96,69	60,32	36,37

Salientando que a massa retida no RDI, após a finalização do ciclo completo de tratamento, permanece no sistema, mesmo após a execução da etapa de rejeito. Dito de outra forma, mesmo após a realização do processo de dessorção iônica, os íons permanecem retidos nos eletrodos. No caso do íon nitrato, é identificada massa negativa, isto é, a massa contida na corrente de saída é superior à contida na de entrada, indicando produção de massa pelo sistema.

As tabelas 32 e 33, no anexo C, exibem: resultados das massas de entrada e saída em todos os fluxos de água (tabela 32); os valores da massa total na entrada, saída e retida ou gerada no sistema (tabela 33), de todos os compostos avaliados, nas condições operacionais impostas nos cenários 1, 4 e 7, além de em cada repetição executada e ao final das cinco repetições.

5.3.3 Resultados dos cálculos de balanço de massa

Verifica-se, na maioria dos cenários avaliados, diminuição gradativa na retenção de massa, ao longo das repetições. Isso indica menor acúmulo de massa, no interior do sistema, ao longo das repetições, simultaneamente com o incremento na quantidade de massa produzida pelo sistema (Tabela 33). Fato atribuído ao efeito cumulativo de eventuais ineficientes etapas de rejeitos consecutivas, no qual, o material permanece retido em seus poros, reduzindo a área superficial disponível para adsorção iônica.

Efeito também observado no aumento da massa de saída do RDI, visto que, à medida que os eletrodos reduzem sua capacidade de adsorção, devido às etapas de regeneração ineficientes, aumenta a quantidade de íons retidos nos eletrodos, no decorrer de ciclos subsequentes de tratamento. Com isso, aumenta-se, progressivamente, a massa dessorvida na etapa de rejeito, ocasionando, dessa forma, efeitos de produção de massa pelo sistema, identificado no decorrer das repetições do ciclo de tratamento.

O íon amônio, em maior concentração na água de alimentação e com menor raio atômico frente aos demais íons, apresenta maior quantidade de massa retida no interior do sistema, após a finalização do ciclo de tratamento (1211,73 mg).

No que tange ao íon ortofosfato, encontrado em menores concentrações na entrada do RDI e com maior raio atômico, sua massa retida, no sistema, posterior ao ciclo de tratamento, apresenta valores reduzidos (36,37 mg), evidenciando a possível relação entre o aumento do acúmulo de massa, no interior do sistema, e a quantidade de massa na água de alimentação (tabela 18).

Este fato pode estar vinculado a possível correlação entre a quantidade de massa adsorvida no decorrer etapa de purificação; e a posterior insuficiente etapa de rejeito, retendo íons, no interior do RDI, após a conclusão do ciclo de tratamento. Assim, íons que apresentam maior seletividade de adsorção, devido, principalmente, à concentração, raio atômico e carga elétrica, sofrem maior impacto, quanto à quantidade de massa retida no interior do sistema, e, posterior, quantidade de massa produzida.

Em suma, apesar da existência da etapa de regeneração dos eletrodos, parte dos íons permanece retida em seus poros, conforme descrito anteriormente. Os íons, com maiores concentrações, tendem a atingir maiores valores de massa removida e, conseqüentemente, maior quantidade de massa retida nos eletrodos, devido a possíveis etapas de regeneração dos eletrodos insuficientes.

Referente à produção de massa pelo sistema, outra hipótese atribui-se a prováveis erros de leitura dos equipamentos medidores das vazões ou a quantificação das concentrações dos componentes avaliados.

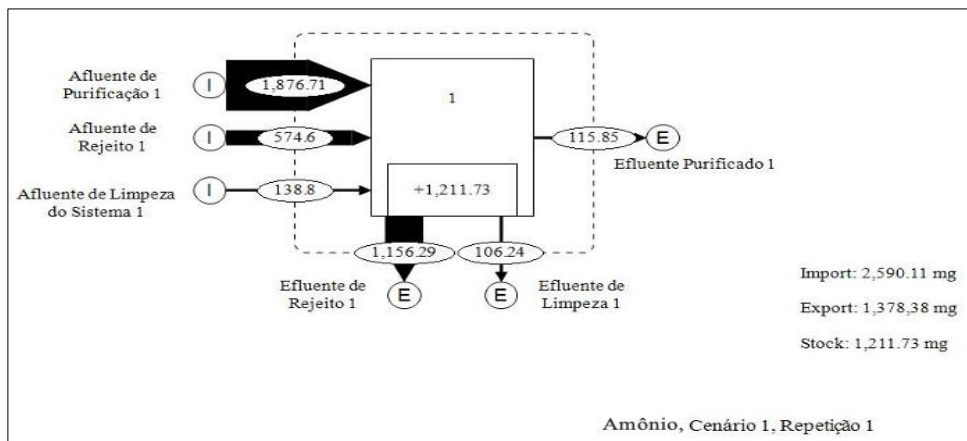
5.3.3.1 Balanço de massa dos íons Amônio, Nitrito, Nitrato e Ortofosfato

Nos diagramas Sankey, de balanço de massa abaixo, são identificados fluxos de entrada de massa no sistema, subdivididos em: afluente de purificação, afluente de rejeito e afluente de limpeza do sistema (efluente terciário). Enquanto os fluxos de saída de massa são: efluente purificado (após processo de adsorção iônica), efluente de rejeito (após processo de dessorção iônica), e efluente de limpeza (processo de adsorção iônica).

A massa do afluente de limpeza (entrada no sistema), considerado nos balanços de massa, refere-se à etapa de limpeza do sistema do ciclo de tratamento anterior.

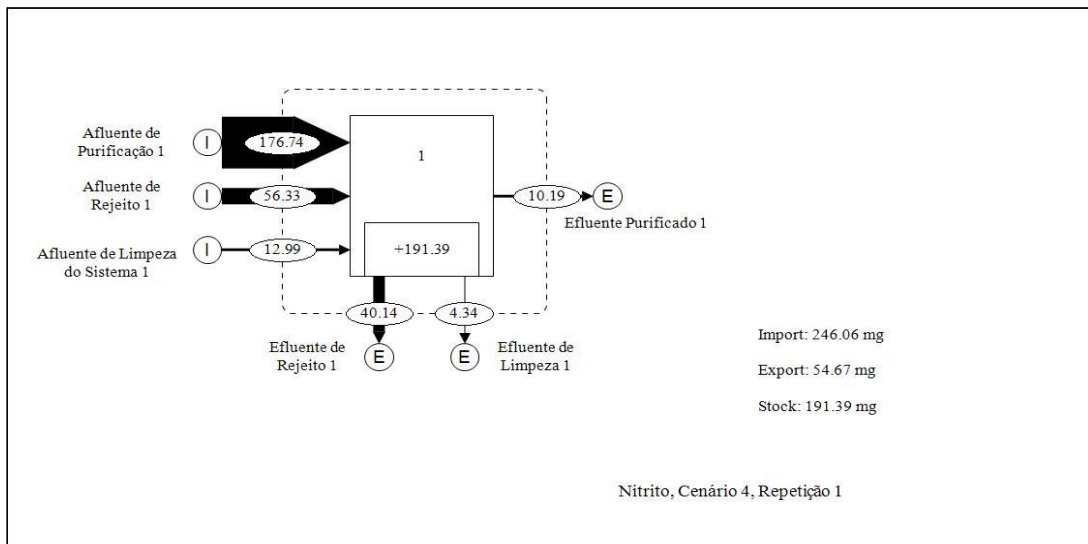
5.3.3.1.1 Amônio

Figura 46 - Diagrama Sankey do balanço de massa de amônio referente ao cenário 1, repetição 1



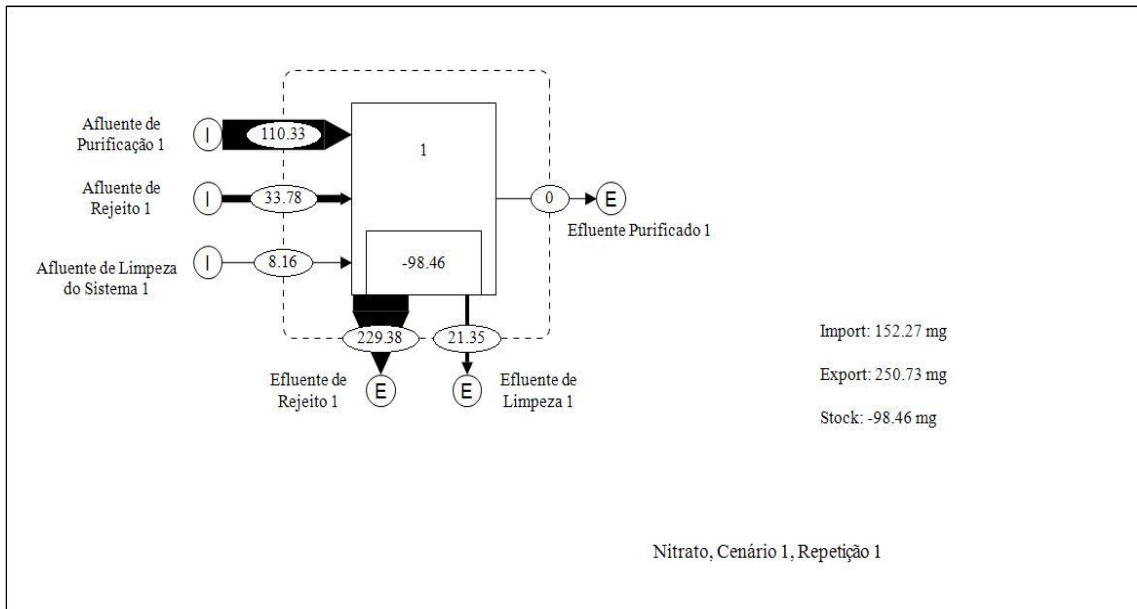
5.3.3.1.2 Nitrito

Figura 47 - Diagrama Sankey do balanço de massa de nitrito referente ao cenário 4, repetição 1



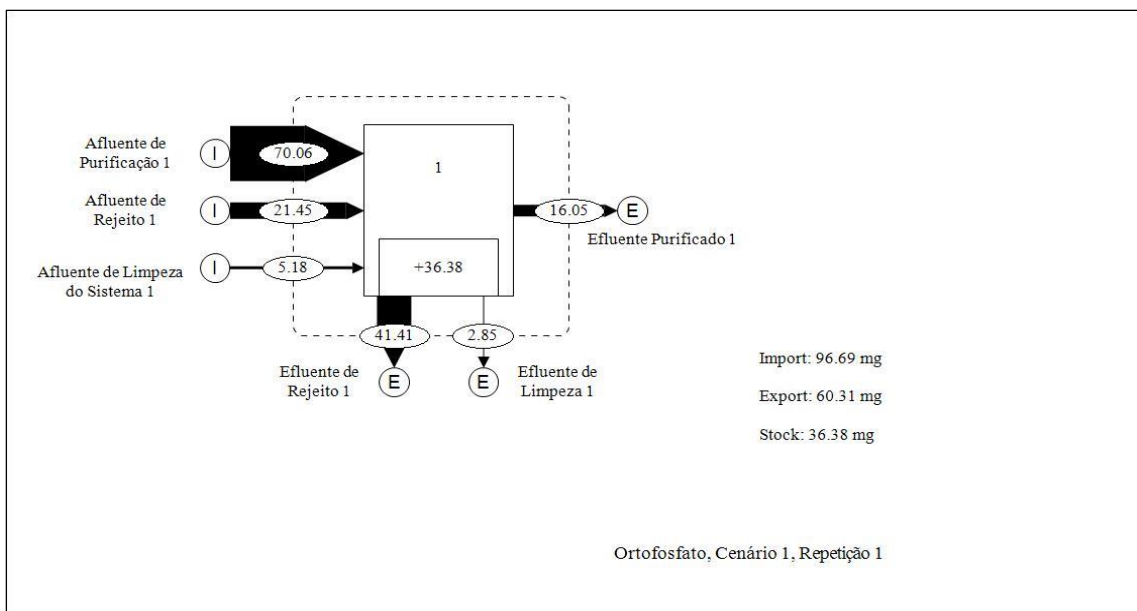
5.3.3.1.3 Nitrato

Figura 48 - Diagrama Sankey do balanço de massa de nitrato referente ao cenário 1, repetição 1



5.3.3.1.4 Ortofosfato

Figura 49 - Diagrama Sankey do balanço de massa de ortofosfato referente ao cenário 1, repetição 1



CONCLUSÃO

O processo de deionização capacitiva radial (RDI) se mostrou eficiente no tratamento de efluente sanitário terciário, atingindo alta eficiência de remoção de distintos compostos iônicos e elevado índice de eficiência energética, em parte considerável dos cenários operacionais elaborados.

Os resultados atingidos indicaram que: nas condições operacionais impostas, o RDI apresentou elevado potencial de dessalinização, atingindo eficiência de redução de condutividade de até 92,8%, com consumo específico de energia de 2,17KWh/m³. Além disso, observou-se bom desempenho na remoção dos íons amônio, nitrito, nitrato e ortofosfato, atingindo eficiências médias de até 84%, 91,4%, 100% e 60,5%, respectivamente.

Contudo, verificou-se uma acentuada perda de eficiência, quando o RDI funciona, ininterruptamente, durante múltiplos ciclos sequenciais de tratamento. Esses efeitos foram observados na análise do balanço de massa do sistema RDI, que indicaram acumulação de massa no interior do RDI, ao longo de ciclos subsequentes de tratamento, como resultado há a perda de eficiência de remoção iônica.

Portanto, entendeu-se que deve ser dada atenção especial à etapa de dessorção iônica (rejeito), o correto ajuste de tempo, vazão e tensão elétrica aplicada impactaram, diretamente, na eficiência de carga dos eletrodos, ou seja, na quantidade de íons que puderam ser adsorvidos na etapa de purificação subsequente.

Os modelos de operação introduzidos, nesta pesquisa, com vazões superiores na etapa de purificação, permitiram a obtenção de melhores taxas de recuperação de água. Entretanto, os resultados mostraram que altas taxas de recuperação de água impactaram, negativamente, a eficiência de remoção de compostos iônicos e o consumo energético específico do RDI. Em contrapartida, vazões inferiores promoveram melhora no desempenho do RDI, em termos de remoção de compostos iônicos. Porém, com maior consumo energético específico.

A correta definição das condições de trabalho do processo, em especial, a carga hidráulica a ser aplicada, permite a melhora na otimização e no grau de

eficiência do processo, tornando, desta forma, o RDI uma tecnologia viável de tratamento de águas salobras, oriundas de estações de tratamento de esgoto.

Finalmente, conclui-se que, devido, principalmente, ao seu grau de sofisticação, esse processo requer seleção precisa dos parâmetros de operação, especialmente, em águas com características complexas, nas quais se encontra uma grande diversidade de compostos iônicos.

Apesar dos resultados promissores encontrados, algumas questões do processo RDI carecem, ainda, de melhor aprofundamento e esclarecimento, por exemplo: após qual nível de repetições do ciclo de tratamento será atingido equilíbrio quanto à eficiência na remoção de íons? Adequações nas etapas de regeneração dos eletrodos maximizariam as taxas de adsorção iônica do equipamento? Além disso, carecem informações quanto ao seu desempenho a longo prazo, ou seja, a avaliação de possíveis perdas de eficiência, em modo de funcionamento contínuo, ao longo do tempo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADRIANE, M. et al. Efficiency of capacitive deionization using carbon materials based electrodes for water desalination. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 859, p. 113840, 2020.

ANIS, S. F.; HASHAIKEH, R.; HILAL, N. Reverse osmosis pretreatment technologies and future trends: A comprehensive review. **Desalination**, v. 452, n. November 2018, p. 159–195, 2019.

APHA. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. American Public Health Association, Washington, DC, 2012.

ARAR, Ö. et al. Various applications of electrodeionization (EDI) method for water treatment-A short review. **Desalination**, v. 342, p. 16–22, 2014.

BALES, C. et al. Low cost desalination of brackish groundwaters by Capacitive Deionization (CDI) – Implications for irrigated agriculture. **Desalination**, v. 453, n. December 2018, p. 37–53, 2019.

BIESHEUVEL, P. M.; HAMELERS, H. V.M.; SUSS, M. E. Theory of Water Desalination by Porous Electrodes with Immobile Chemical Charge. **Colloids and Interface Science Communications**, v. 9, n. 2015, p. 1–5, 2015.

BRIGIDO, C. R. dos S. Eletro-oxidação de efluente contendo nitrogênio amoniacal na presença de cloreto. Dissertação (Mestrado), **Universidade Federal do Rio de Janeiro**, 48p, 2017.

BROTTO, J. de O. Eletrodos biomórficos para a dessalinização empregados na deionização capacitiva. Dissertação (Mestrado), **Universidade Federal de Santa Catarina**, 96p, 2017.

CANDIDO, L. C. Oxidação eletroquímica de compostos amoniacaais em água industrial gerada em unidades de refino. Tese (Doutorado), **Universidade Federal do Rio de Janeiro**, 89p, 2010.

CHEN, Z. et al. A study of electrosorption selectivity of anions by activated carbon electrodes in capacitive deionization. **Desalination**, v. 369, p. 46–50, 2015.

CHOI, J. H. Comparison of constant voltage (CV) and constant current (CC) operation in the membrane capacitive deionisation process. **Desalination and Water Treatment**, v. 56, n. 4, p. 921–928, 2015.

CHUNG, T-C. Evaluating the desalination performance and efficiency of capacitive deionization with activated carbon electrodes. Dissertation (Master), **University of Toronto**, 154p, 2018.

CURAN, P. M; TECHNOLOGIES, A; POINT, D. Next Generation Capacitive Deionization Water Recycling Systems for use on Space Vehicles. 2015.

DARAWSHEH, I.; ISLAM, M. D.; BANAT, F. Experimental characterization of a solar powered MSF desalination process performance. **Thermal Science and Engineering Progress**, v. 10, p. 154–162, 2019.

DELGADO, A V et al. Electrical double layers as ion reservoirs. Applications to the deionization of solutions 1. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, 2019.

DEMIRER, O. N. et al. Energetic performance optimization of a capacitive deionization system operating with transient cycles and brackish water. **DES**, v. 314, p. 130–138, 2013.

FENG, C. et al. Integrating cost-effective microbial fuel cells and energy-efficient capacitive deionization for advanced domestic wastewater treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 330, n. May, p. 1–10, 2017.

GAO, X. et al. Complementary surface charge for enhanced capacitive deionization. **Water Research**, v. 92, p. 275–282, 2016.

HASSANVAND, A. et al. A comparison of multicomponent electrosorption in capacitive deionization and membrane capacitive deionization. **Water Research**, v. 131, p. 100–109, 2018.

HAWKS, S. A. et al. Quantifying the flow efficiency in constant-current capacitive deionization. **Water Research**, v. 129, p. 327–336, 2018.

HAWKS, S. A . et al. Performance Metrics for the Objective Assessment of Capacitive Deionization Systems. **Water Research**, 2018.

HAWKS, S. A. et al. Using Ultramicroporous Carbon for the Selective Removal of Nitrate with Capacitive Deionization. **Environmental Science and Technology**, v. 53, n. 18, p. 10863–10870, 2019.

HOU, C.; HUANG, C. A comparative study of electrosorption selectivity of ions by activated carbon electrodes in capacitive deionization. **Desalination**, v. 314, p. 124–129, 2013.

HU, C. C. et al. How to achieve the optimal performance of capacitive deionization and inverted-capacitive deionization. **Desalination**, v. 442, n. May, p. 89–98, 2018.

HUYSKENS, C; HELSEN, J; HAAN, A B De. Capacitive deionization for water treatment : Screening of key performance parameters and comparison of performance for different ions. **DES**, v. 328, p. 8–16, 2013.

KIM, T. et al. Enhanced charge efficiency and reduced energy use in capacitive deionization by increasing the discharge voltage. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 446, p. 317–326, 2015.

LI, L. et al. Electrolytic ammonia removal and current efficiency by a vermiculite-packed electrochemical reactor. **Scientific Reports**, v. 7, n. October 2016, p. 1–8, 2017.

LI, Y.; STEWART, T. C.; TANG, H. L. A comparative study on electrosorptive rates of metal ions in capacitive deionization. **Journal of Water Process Engineering**, v. 26, n. April, p. 257–263, 2018.

LI, Y. et al. Effects of the hydration ratio on the electrosorption selectivity of ions during capacitive deionization. **Desalination**, v. 399, p. 171–177, 2016.

LIU, J. et al. Nexus approaches to global sustainable development. **Nature Sustainability**, v. 1, n. 9, p. 466–476, 2018.

LU, D.; CAI, W.; WANG, Y. Optimization of the voltage window for long-term capacitive deionization stability. **Desalination**, v. 424, n. June, p. 53–61, 2017.

MAHESHWARI, K.; AGARWAL, M.; SOLANKI, Y. S. Electrode material effect on electrochemical characterization, properties and operational parameters in capacitive deionization. **Materials Today: Proceedings**, n. 10.1016, 2020.

MAIA, L. C. C.; JAMBO, H. C. M.; GOMES, J. A. da C. P. Tratamento eletroquímico de efluentes industriais – Alternativa para a remoção de contaminantes e potencial aproveitamento de H₂. **Revista Materia**, v. 22, 2017.

MARCUS, Y. **Thermodynamics of Solvation of Ions**. v. 87, n. 18, p. 2995–2999, 1991.

MAYOR, B. Growth patterns in mature desalination technologies and analogies with the energy field. **Desalination**, v. 457, n. May 2018, p. 75–84, 2019.

MEHTA, C. M. et al. Technologies to recover nutrients from waste streams: A critical review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 45, n. 4, p. 385–427, 2015.

MOSSAD, M.; ZOU, L. A study of the capacitive deionisation performance under various operational conditions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 213–214, p. 491–497, 2012.

MOTA, F. S. B.; VON SPERLING, M. Nutrientes de esgoto sanitário: utilização e remoção. **Projeto PROSAB**, v. 1, p. 428, 2009.

MUBITA, T. M. et al. Selective adsorption of nitrate over chloride in microporous

carbons. **Water Research**, v. 164, p. 114885, 2019.

NOKED, M et al. Assessing the Concentration Effect on Hydration Radii in Aqueous Solutions by Electroadsorption on a Carbon Molecular Sieve Electrode. **The Journal of Physical Chemistry C** 114 (31) 13354–13361, 2010.

PORADA, S. et al. Effect of electrode thickness variation on operation of capacitive deionization. **Electrochimica Acta**, v. 75, p. 148–156, 2012.

PORADA, S. et al. Review on the science and technology of water desalination by capacitive deionization. **Progress in Materials Science**, v. 58, n. 8, p. 1388–1442, 2013.

QASIM, M. et al. **Reverse osmosis desalination** : A state-of-the-art review. v. 459, n. December 2018, p. 59–104, 2019.

RAMACHANDRAN, A. et al. Frequency analysis and resonant operation for efficient capacitive deionization. **Water Research**, v. 144, p. 581–591, 2018.

RAMACHANDRAN, A. et al. High water recovery and improved thermodynamic efficiency for capacitive deionization using variable flowrate operation. **Water Research**, v. 155, p. 76–85, 2019.

RUOTOLO, L. A. M.; TEJEDOR-TEJEDOR, M. I.; ANDERSON, M. A. 1 Deionização Capacitiva Para Dessalinização De Água. p. 15934–15941, 2015.

SAKAR, H. et al. Ammonium removal and recovery from real digestate wastewater by a modified operational method of membrane capacitive deionization unit. **Journal of Cleaner Production**, v. 215, p. 1415–1423, 2019.

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

SHUI, P.; ALHSEINAT, E. Quantitative insight into the effect of ions size and electrodes pores on capacitive deionization performance. **Electrochimica Acta**, p. 135176, 2019.

STERN, O. The Theory of the electrolytic double layer. **Zeitschrift fur Elektrochemie**, 30 (508), 1014-1020, 1924.

SUSS, M. E. et al. Water desalination via capacitive deionization: What is it and what can we expect from it? **Energy and Environmental Science**, v. 8, n. 8, p. 2296–2319, 2015.

TANG, W.; KOVALSKY, P.; HE, D.; WAITE, T.D., Fluoride and nitrate removal from brackish groundwaters by batch-mode capacitive deionization, **Water Research**,

2015.

TANG, W. et al. Various cell architectures of capacitive deionization: Recent advances and future trends. **Water Research**, v. 150, p. 225–251, 2019.

TANG, W. et al. Comparison of Faradaic reactions in capacitive deionization (CDI) and membrane capacitive deionization (MCDI) water treatment processes. **Water Research**, v. 120, n. Cdi, p. 229–237, 2017.

TOMASINI, H. R. et al. Concentrate management for integrated MBR-RO process for wastewater reclamation and reuse-preliminary tests. **Journal of Water Process Engineering**, v. 29, n. December 2016, p. 0–1, 2019.

TSAI, S. et al. Exploring the electrosorption selectivity of nitrate over chloride in capacitive deionization (CDI) and membrane capacitive deionization (MCDI). **Desalination**, v. 497, n. 1, p. 114764, 2021.

VILLAR, I. et al. Capacitive deionization of NaCl solutions with modified activated carbon electrodes. **Energy and Fuels**, v. 24, n. 6, p. 3329–3333, 2010.

WELGEMOED, T. J. Capacitive Deionization Technology TM: Development and Evaluation of an Industrial Prototype System Capacitive Deionization Technology TM: Development and Evaluation of. **Comparative and General Pharmacology**, 2005.

WHO AND UNICEF. Progress on Drinking Water, Sanitation and Hygiene: 2017 Update and SDG Baseline. **World Health Organization**, p. 66, 2017.

XIANG, X; JIA, S. China's water-energy nexus: Assessment of water-related energy use. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 144, n. December 2018, p. 32–38, 2019.

ZHANG, C. et al. Faradaic reactions in capacitive deionization (CDI) - problems and possibilities: A review. **Water Research**, v. 128, p. 314–330, 2018.

ZHANG, C et al. Electrochimica Acta Comparison of faradaic reactions in flow-through and flow-by capacitive deionization (CDI) systems. **Electrochimica Acta**, v. 299, p. 727–735, 2019.

ZHAO, R. Theory and operation of capacitive deionization systems. Thesis. Wageningen University, **Wageningen, NL**, 160p, 2013.

ZHAO, R et al. Charge Efficiency: A Functional Tool to Probe the Double-Layer Structure Inside of Porous Electrodes and Application in the Modeling of Capacitive Deionization. **Journal of Physical Chemistry A**, p. 205–210, 2010.

ZHAO, H.; WEI, H. ZHAO, et al., Electrode materials for capacitive deionization: A review, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 2020.

ZORNITTA, R. L. Dessalinização usando tecnologia de deionização capacitiva. Dissertação (Mestrado). **Universidade Federal de São Carlos**, 117p, 2015.

ANEXO A – CARACTERIAÇÃO DO EFLUENTE TERCIÁRIO E DAS ÁGUA GERADAS APÓS O PROCESSO RDI

Tabela 19 - Composição do efluente terciário durante o segundo experimento, nos cenários 1,4 e 7

EFLUENTE TERCIÁRIO			
PARÂMETROS	CENÁRIO 1	CENÁRIO 4	CENÁRIO 7
Temperatura (°C)	23,80	24,00	24,30
pH	7,61	7,65	7,57
Turbidez (NTU)	0,62	0,74	0,46
Condutividade (uS/cm)	1097	1056	1076
TDS (ppm)	547	528	538
OD mg/L	5,10	4,50	4,60
DQO (mg O ₂ /L)	41,01	24,78	31,99
Alcalinidade Total	176,00	176,00	146,00
N-NH ₄ ⁺ (mg N/L)	34,02	32,34	28,14
N-NO ₂ ⁻ (mg N/L)	0,55	3,16	4,12
N-NO ₃ ⁻ (mg N/L)	2,00	7,60	8,56
P-PO ₄ ³⁻ (mg P/L)	1,27	1,83	1,89
Cl ⁻ (mg/L)	154,30	145,00	148,42

Tabela 20 - Composição da corrente de água purificada gerada após passagem pelo RDI nos cenários 1, 4 e 7 (n = 5)

PARÂMETROS	PURIFICADO											
	CENÁRIO 1				CENÁRIO 4				CENÁRIO 7			
	Média (DP)	Mínimo	Máximo	CV	Média (DP)	Mínimo	Máximo	CV	Média (DP)	Mínimo	Máximo	CV
Temperatura (°C)	24,6 ± 0,23	24,30	24,80	0,01	24,96 ± 0,11	24,80	25,10	0,00	25,34 ± 0,25	25,10	25,70	0,01
pH	7,02 ± 0,44	6,43	7,47	0,06	7,53 ± 0,11	7,43	7,72	0,01	6,81 ± 0,10	6,69	6,91	0,01
Turbidez (NTU)	0,44 ± 0,06	0,40	0,54	0,14	0,4 ± 0,05	0,34	0,47	0,13	0,43 ± 0,13	0,33	0,65	0,30
Condutividade (uS/cm)	185,4 ± 57,49	109,00	240,00	0,31	269,4 ± 79,29	140,00	332,00	0,29	296,6 ± 87,39	162,00	388,00	0,29
TDS (ppm)	93 ± 28,52	55,00	120,00	0,31	134,8 ± 39,28	71,00	166,00	0,29	148,4 ± 43,73	81,00	194,00	0,29
OD mg/L	3,7 ± 0,65	2,80	4,60	0,18	3,46 ± 0,53	2,70	3,90	0,15	4,84 ± 0,92	3,40	5,90	0,19
DQO (mg O ₂ /L)	29,77 ± 3,58	24,78	33,35	0,12	19,1 ± 2,07	15,77	20,73	0,11	19,16 ± 6,01	13,51	25,98	0,31
Alcalinidade Total	32 ± 12,57	14,00	44,00	0,39	52,4 ± 16,70	24,00	66,00	0,32	47,6 ± 34,16	0,00	78,00	0,72
N-NH ₄ ⁺ (mg N/L)	5,46 ± 2,35	2,10	7,56	0,43	8,15 ± 3,18	2,94	10,50	0,39	7,42 ± 3,19	2,52	10,36	0,43
N-NO ₂ ⁻ (mg N/L)	0,05 ± 0,01	0,04	0,06	0,20	0,28 ± 0,07	0,18	0,36	0,25	0,5 ± 0,12	0,35	0,66	0,24
N-NO ₃ ⁻ (mg N/L)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,36 ± 0,30	0,06	0,69	0,83	2,34 ± 0,68	1,56	3,28	0,29
P-PO ₄ ³⁻ (mg P/L)	0,5 ± 0,18	0,29	0,74	0,36	0,86 ± 0,16	0,61	0,99	0,19	1,1 ± 0,27	0,70	1,33	0,25
Cl ⁻ (mg/L)	9,31	-	-	-	14,70	-	-	-	16,66	-	-	-

Tabela 21 - Composição da corrente de água de rejeito gerada após passagem pelo RDI nos cenários 1, 4 e 7 (n = 5)

PARÂMETROS	REJEITO											
	CENÁRIO 1				CENÁRIO 4				CENÁRIO 7			
	Média (DP)	Mínimo	Máximo	CV	Média (DP)	Mínimo	Máximo	CV	Média (DP)	Mínimo	Máximo	CV
Temperatura (°C)	25,02 ± 0,30	24,70	25,50	0,01	25,02 ± 0,11	24,90	25,10	0,00	25,46 ± 0,19	25,20	25,70	0,01
pH	8,26 ± 0,22	8,08	8,61	0,03	8,13 ± 0,26	7,95	8,57	0,03	7,52 ± 0,27	7,34	8,00	0,04
Turbidez (NTU)	0,61 ± 0,05	0,55	0,68	0,08	0,56 ± 0,04	0,50	0,60	0,07	0,38 ± 0,04	0,32	0,41	0,11
Condutividade (uS/cm)	2978,4 ± 599,02	2006,00	3455,00	0,20	2698,8 ± 594,77	1733,00	3256,00	0,22	2348,6 ± 511,02	1522,00	2783,00	0,22
TDS (ppm)	1489,6 ± 299,72	1003,00	1728,00	0,20	1349,2 ± 297,35	867,00	1628,00	0,22	1174,2 ± 255,49	761,00	1392,00	0,22
OD mg/L	3,96 ± 1,10	2,80	5,10	0,28	4,68 ± 0,72	3,90	5,60	0,15	5,46 ± 1,50	4,10	5,60	0,27
DQO (mg O ₂ /L)	46,87 ± 1,79	44,46	48,67	0,04	24,39 ± 3,38	21,33	28,54	0,14	34,55 ± 6,28	27,79	44,01	0,18
Alcalinidade Total	736,4 ± 95	568,00	800,00	0,13	610,8 ± 73,14	486,00	680,00	0,12	384 ± 37,97	334,00	424,00	0,10
N-NH ₄ ⁺ (mg N/L)	113,51 ± 27,78	68,46	135,52	0,24	101,7 ± 23,24	63,00	122,08	0,23	76,94 ± 19,88	44,52	91,56	0,26
N-NO ₂ ⁻ (mg N/L)	1,84 ± 0,45	1,29	2,53	0,24	5,2 ± 1,99	2,25	7,34	0,38	8,03 ± 2,99	3,78	11,40	0,37
N-NO ₃ ⁻ (mg N/L)	16,5 ± 1,82	13,58	18,14	0,11	15,07 ± 4,15	10,33	20,37	0,28	20,83 ± 3,60	15,17	25,06	0,17
P-PO ₄ ³⁻ (mg P/L)	5,08 ± 1,61	2,45	6,35	0,32	5,21 ± 0,81	4,23	5,99	0,16	6,49 ± 2,40	2,49	8,34	0,37
Cl ⁻ (mg/L)	416,86	-	-	-	431,07	-	-	-	404,13	-	-	-

Tabela 22 - Composição da corrente de água de limpeza do sistema gerada após passagem pelo RDI nos cenários 1, 4 e 7 (n = 5)

LIMPEZA DO SISTEMA												
PARÂMETROS	CENÁRIO 1				CENÁRIO 4				CENÁRIO 7			
	Média (DP)	Mínimo	Máximo	CV	Média (DP)	Mínimo	Máximo	CV	Média (DP)	Mínimo	Máximo	CV
Temperatura (°C)	24,86 ± 0,34	24,40	25,20	0,01	24,96 ± 0,19	24,70	25,20	0,01	24,96 ± 0,19	24,70	25,20	0,01
pH	8,22 ± 0,19	8,01	8,52	0,02	8,11 ± 0,16	7,97	8,36	0,02	8,11 ± 0,16	7,97	8,36	0,03
Turbidez (NTU)	0,48 ± 0,09	0,38	0,59	0,19	0,47 ± 0,07	0,40	0,59	0,15	0,47 ± 0,07	0,40	0,59	0,17
Condutividade (uS/cm)	1485,8 ± 269,95	1049,00	1693,00	0,18	1579 ± 295,39	1103,00	1883,00	0,19	1579 ± 295,39	1103,00	1883,00	0,16
TDS (ppm)	743 ± 134,90	525,00	847,00	0,18	789,4 ± 147,39	552,00	941,00	0,19	789,4 ± 147,39	552,00	941,00	0,16
OD mg/L	4,44 ± 0,59	3,90	5,30	0,13	5,14 ± 0,57	4,60	5,80	0,11	5,14 ± 0,57	4,60	5,80	0,29
DQO (mg O ₂ /L)	39,24 ± 3,39	36,20	44,92	0,09	22,95 ± 2,92	20,58	27,19	0,13	22,95 ± 2,92	20,58	27,19	0,23
Alcalinidade Total	314 ± 29,15	266,00	340,00	0,09	278 ± 66,21	166,00	326,00	0,24	278 ± 66,21	166,00	326,00	0,09
N-NH ₄ ⁺ (mg N/L)	54,46 ± 11,38	35,28	63,00	0,21	57,71 ± 11,07	39,62	68,74	0,19	57,71 ± 11,07	39,62	68,74	0,22
N-NO ₂ ⁻ (mg N/L)	0,73 ± 0,15	0,48	0,88	0,21	2,91 ± 1,14	1,31	4,13	0,39	2,91 ± 1,14	1,31	4,13	0,30
N-NO ₃ ⁻ (mg N/L)	6,7 ± 0,82	5,70	7,50	0,12	7,35 ± 1,33	5,03	8,23	0,18	7,35 ± 1,33	5,03	8,23	0,13
P-PO ₄ ³⁻ (mg P/L)	1,8 ± 0,54	0,84	2,12	0,30	2,32 ± 0,48	1,53	2,72	0,21	2,32 ± 0,48	1,53	2,72	0,25
Cl ⁻ (mg/L)	183,45	-	-	-	212,35	-	-	-	212,35	-	-	-

ANEXO B – ANÁLISE ESTATÍSTICA – ANÁLISE DE VARIÂNCIA E TESTE DE COMPARAÇÕES MÚLTIPLAS DE TUKEY

Experimento 1:

Tabela 23 - Tabela ANOVA resultante da análise da influência dos fatores vazão e TRA na eficiência de redução de condutividade conduzida assumindo interação entre os fatores

	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Quadrado médio	Estatística F	P-Valor
Vazão	4	2056,9	514,23	10,8549	1,459e-05
TRA	2	5365,0	2682,50	56,6256	6,537e-11
Vazão : TRA	8	330,4	41,30	0,8718	0,5506
Resíduos	30	1421,2	47,37		

Tabela 24 - Tabela ANOVA resultante retirando o termo de interação entre os fatores do modelo e reajustando-o

	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Quadrado médio	Estatística F	P-Valor
Vazão	4	2057	514,23	11,16	4,39e-06
TRA	2	5365	2682,50	58,20	2,70e-12
Resíduos	38	1752	46,1		

Tabela 25 - Tabela resultante do teste de comparações múltiplas, de Tukey, para verificar as diferenças entre as eficiências de redução de condutividade entre os níveis de vazão testadas.

Intervalo	Centro	Limite inferior	Limite superior	P-Valor
8 – 6	0,3155556	-8,847589	9,47870061	0,9999776
10 – 6	-1,7833333	-10,946478	7,37981172	0,9803595
12 – 6	-10,9177778	-20,080923	-1,75463273	0,0126534
14 – 6	-16,5322222	-25,695367	-7,36907717	0,0000743
10 - 8	-2,0988889	-11,262034	-7,06425616	0,9644817
12 – 8	-11,2333333	-20,396478	-2,07018828	0,0097226
14 – 8	-16,8477778	-26,010923	-7,68463273	0,0000547
12 10	- 9,1344444	- 18,297589	0,02870061	0,0510618
14 – 10	-14,7488889	- 23,912034	-5,58574384	0,0004101
14 - 12	-5,6144444	-14,777589	3,54870061	0,4144028

Tabela 26 - Tabela resultante do teste de comparações múltiplas, de Tukey, para verificar diferenças entre as eficiências de redução de condutividade entre os níveis de TRA testadas.

Intervalo	Centro	Limite inferior	Limite superior	P-Valor
80 – 70	-6,792667	-12,83870	-0,7466349	0,0246751
90 – 70	-25,799333	-31,84537	-19,7533015	<0,000001
90 - 80	-19,006667	-25,05270	-12,9606349	<0,000001

Experimento 2:

Tabela 27 - Tabela ANOVA resultante da análise da influência dos fatores vazão e repetições do ciclo de tratamento na eficiência de redução de amônio.

	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Quadrado médio	Estatística F	P-Valor
Vazão	2	319,3	-159,65	23,59	0,000442
Repetições	4	1036,7	259,18	38,30	2,91e-05
Resíduos	8	54,1	6,77		

Tabela 28 - Tabela resultante do teste de comparações múltiplas de Tukey para verificar as diferenças entre as eficiências de remoção de amônio entre os níveis de vazão testadas.

Intervalo	Centro	Limite inferior	Limite superior	P-Valor
8 – 6	-9,146	-13,847006	-4,444994	0,0013675
10 – 6	-10,322	-15,023006	-5,620994	0,0006162
10 - 8	- 1,176	- 5,877006	3,525006	0,7619291

Tabela 29 - Tabela ANOVA resultante da análise da influência dos fatores vazão e repetições do ciclo de tratamento na eficiência de redução de nitrito.

	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Quadrado médio	Estatística F	P-Valor
Vazão	2	39,15	19,57	35,61	0,000104
Repetições	4	61,71	15,43	28,06	9,27e-05
Resíduos	8	4,40	0,55		

Tabela 30 - Tabela resultante do teste de comparações múltiplas, de Tukey, para verificar as diferenças entre as eficiências de remoção de nitrato entre os níveis de vazão testadas

	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Quadrado médio	Estatística F	P-Valor
Vazão	2	3613	1806,6	15,927	0,00162
Repetições	4	519	129,6	1,143	0,40252
Resíduos	8	907	113,4		

Tabela 31 - Tabela resultante do teste de comparações múltiplas de Tukey para verificar as diferenças entre as eficiências de remoção de ortofosfato entre os níveis de vazão testadas

	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Quadrado médio	Estatística F	P-Valor
Vazão	2	902,6	451,3	22,19	0,000544
Repetições	4	1738,9	434,7	21,38	0,000249
Resíduos	8	162,7	20,3		

ANEXO C – CÁLCULOS DE BALANÇO DE MASSA DOS COMPONENTES: AMÔNIO , NITRITO, NITRATO E ORTOFOSFATO

Tabela 32 - Resultados dos cálculos da massa de cada componente nas correntes de entrada e saída do sistema RDI

Experimento 2										
Repetição	Cenário 1			Cenário 4			Cenário 7			
	Purificado	Rejeito	Limpeza do sistema	Purificado	Rejeito	Limpeza do sistema	Purificado	Rejeito	Limpeza do sistema	
AMÔNIO (mg)										
Entrada	1	1876,71	574,60	138,80	1811,04	577,27	133,16	1567,96	487,10	119,88
	2	1835,36	584,80	196,64	1788,40	572,42	190,81	1536,44	489,64	165,46
	3	1825,82	580,72	193,91	1761,24	577,27	189,84	1533,29	486,26	164,34
	4	1816,28	574,60	193,23	1752,18	570,48	193,39	1530,14	481,19	165,74
	5	1841,72	573,58	192,21	1768,03	561,75	189,84	1526,99	494,70	164,06
Saída	1	115,85	1156,29	106,24	164,64	1124,55	91,66	140,41	770,64	81,11
	2	211,48	1816,98	203,92	402,58	1739,56	233,76	328,69	1239,92	209,92
	3	353,14	2129,31	304,04	556,58	2001,70	329,54	472,96	1499,90	305,78
	4	381,19	2248,73	332,39	530,96	1992,97	365,86	517,66	1548,92	334,95
	5	409,27	2284,87	351,20	574,04	2120,53	368,99	562,18	1609,62	367,29
NITRITO (mg)										
Entrada	1	30,12	9,22	2,23	176,74	56,33	12,99	229,40	71,27	17,54
	2	29,46	9,39	3,16	174,53	55,86	18,62	224,79	71,64	24,21
	3	29,30	9,32	3,11	171,88	56,33	18,53	224,33	71,14	24,04
	4	29,15	9,22	3,10	170,99	55,67	18,87	223,87	70,40	24,25
	5	29,56	9,21	3,08	172,54	54,82	18,53	223,40	72,38	24,00
Saída	1	1,93	21,86	1,46	10,19	40,14	4,34	19,28	65,40	7,51
	2	2,27	31,20	2,79	12,94	76,61	7,72	24,35	113,92	16,58
	3	2,52	28,06	4,00	15,74	99,71	14,47	25,34	145,00	26,16
	4	2,88	32,07	4,33	17,45	114,73	16,44	31,70	171,87	32,53
	5	3,09	42,57	4,94	19,79	127,53	22,80	35,65	200,34	38,24
NITRATO (mg)										
Entrada	1	110,33	33,78	8,16	425,71	135,70	31,30	477,19	148,24	36,48
	2	107,90	34,38	11,56	420,39	134,56	44,85	467,59	149,01	50,36
	3	107,34	34,14	11,40	414,00	135,70	44,62	466,64	147,99	50,01
	4	106,78	33,78	11,36	411,88	134,10	45,46	465,68	146,44	50,44
	5	108,27	33,72	11,30	415,60	132,05	44,62	464,72	150,56	49,93
Saída	1	0	229,38	21,35	3,47	184,41	15,98	86,70	262,54	31,43
	2	0	274,35	32,93	16,26	201,89	29,69	98,77	356,82	49,56
	3	0	300,26	34,06	37,58	295,40	43,68	134,15	378,83	53,66
	4	0	291,18	42,62	35,60	294,18	48,99	140,73	367,44	65,07
	5	0	305,91	39,39	5,03	353,83	48,31	177,77	440,57	66,86
ORTOFOSFATO (mg)										
Entrada	1	70,06	21,45	5,18	102,48	32,67	7,54	105,26	32,70	8,05
	2	68,52	21,83	7,34	101,20	32,39	10,80	103,14	32,87	11,11
	3	68,16	21,68	7,24	99,66	32,67	10,74	102,93	32,64	11,03
	4	67,80	21,45	7,21	99,15	32,28	10,94	102,72	32,30	11,13
	5	68,75	21,41	7,18	100,05	31,79	10,74	102,50	33,21	11,01
Saída	1	16,05	41,41	2,85	34,33	75,47	5,95	38,78	43,17	6,46
	2	20,77	79,69	4,84	43,58	78,61	9,05	52,69	104,49	12,97
	3	26,14	102,22	11,12	51,79	100,35	13,14	66,26	136,96	23,45
	4	32,25	107,30	11,32	53,48	105,63	14,91	71,02	142,65	25,90
	5	40,06	100,52	11,93	53,30	100,02	15,34	72,17	134,70	27,23

Tabela 33 - Resultados dos cálculos da massa total de cada componente na entrada e saída do sistema

Parâmetros	Experimento 2												
	Repetição	Cenário 1				Cenário 4				Cenário 7			
		Entrada	Saída	Retido por ciclo	Total retido	Entrada	Saída	Retido por ciclo	Total retido	Entrada	Saída	Retido por ciclo	Total retido
AMÔNIO (mg N/L)	1	2590,11	1378,38	1211,73		2521,47	1380,85	1140,62		2174,94	992,17	1182,77	
	2	2616,80	2232,38	384,42		2551,63	2375,90	175,73		2191,54	1778,53	413,01	
	3	2600,45	2786,49	-186,04	594,07	2528,34	2887,82	-359,48	39,20	2183,89	2278,64	-94,75	923,24
	4	2584,11	2962,32	-378,21		2516,05	2889,79	-373,74		2177,08	2401,53	-224,45	
	5	2607,51	3045,34	-437,83		2519,61	3063,55	-543,94		2185,75	2539,09	-353,34	
NITRITO (mg N/L)	1	41,57	25,25	16,32		246,07	54,68	191,39		318,20	92,18	226,02	
	2	42,00	36,25	5,75		249,01	97,26	151,75		320,63	154,85	165,78	
	3	41,74	34,58	7,16	22,66	246,74	129,92	116,82	632,63	319,51	196,49	123,02	642,79
	4	41,47	39,29	2,18		245,54	148,62	96,92		318,52	236,10	82,42	
	5	41,85	50,60	-8,75		245,88	170,13	75,75		319,78	274,23	45,55	
NITRATO (mg N/L)	1	152,27	250,74	-98,47		592,71	203,86	388,85		661,91	380,67	281,24	
	2	153,84	307,29	-153,45		599,80	247,84	351,96		666,96	505,15	161,81	
	3	152,88	334,32	-181,44	-807,23	594,32	376,66	217,66	1356,24	664,63	566,64	97,99	610,38
	4	151,92	333,80	-181,88		591,44	378,77	212,67		662,56	573,24	89,32	
	5	153,29	345,29	-192,00		592,27	407,17	185,10		665,20	685,20	-20,00	
ORTOFOSFATO (mg P/L)	1	96,69	60,32	36,37		142,68	115,75	26,93		146,00	88,41	57,59	
	2	97,69	105,30	-7,61		144,39	131,23	13,16		147,12	170,14	-23,02	
	3	97,08	139,47	-42,39	-123,20	143,07	165,29	-22,22	-39,86	146,60	226,67	-80,07	-226,30
	4	96,47	150,87	-54,40		142,37	174,02	-31,65		146,14	239,57	-93,43	
	5	97,34	152,51	-55,17		142,58	168,66	-26,08		146,73	234,10	-87,37	