



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL
COORDENAÇÃO DO CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**APLICAÇÃO DO PROCESSO DE ELETROCOAGULAÇÃO PARA REMOÇÃO DE
NITRATO EM ÁGUA**

AMANDA GONDIM CABRAL QUIRINO

JOÃO PESSOA – PB
OUTUBRO – 2018

AMANDA GONDIM CABRAL QUIRINO

APLICAÇÃO DO PROCESSO DE ELETROCOAGULAÇÃO PARA REMOÇÃO DE
NITRATO EM ÁGUA

Trabalho de conclusão de curso apresentado como parte integrante dos requisitos necessários para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal da Paraíba.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Carmem Lúcia Moreira Gadelha.

JOÃO PESSOA – PB

OUTUBRO – 2018

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

Q8a Quirino, Amanda Gondim Cabral.
Aplicação do processo de eletrocoagulação para remoção
de nitrato em água / Amanda Gondim Cabral Quirino. -
João Pessoa, 2018.
76 f. : il.

Monografia (Graduação) - UFPB/CT.

1. Adsorção. 2. Redução catódica. 3. Eletrodos de
alumínio. 4. Planejamento fatorial. I. Título

UFPB/BC

FOLHA DE APROVAÇÃO

AMANDA GONDIM CABRAL QUIRINO

APLICAÇÃO DO PROCESSO DE ELETROCOAGULAÇÃO PARA REMOÇÃO DE NITRATO EM ÁGUA

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado em 29/10/2018 perante a seguinte Comissão Julgadora:

Carmem Lúcia Moreira Gadelha

Prof.ª Dr.ª Carmem Lúcia Moreira Gadelha (Orientadora)
Departamento de Engenharia Civil e Ambiental do Centro de
Tecnologia / UFPB

APROVADO

Aline Flávia Nunes Remígio

Prof.ª Dr.ª Aline Flávia Nunes Remígio Antunes
Departamento de Engenharia Civil e Ambiental do Centro de
Tecnologia / UFPB

APROVADO

Hamilcar José Almeida Filgueira

Prof. Dr. Hamilcar José Almeida Filgueira
Departamento de Engenharia Civil e Ambiental do Centro de
Tecnologia / UFPB

APROVADO

Elisângela M. R. Rocha

Prof.ª Dr.ª Elisângela Maria Rodrigues Rocha
Coordenadora do Curso de Graduação em Engenharia Ambiental

Prof.ª Elisângela M. R. Rocha
Coord. CCGEAM/CT/UFPB
Mat. SIAPE 1821373

Dedico este trabalho aos meus pais, Walter e Lúcia, que incentivaram e acompanharam cada dia desta trajetória.

AGRADECIMENTOS

A **Deus** e à **Nossa Senhora** por terem me conduzido ao longo desses anos de graduação, concedendo-me sabedoria e força para concluir esta etapa.

Aos meus pais, **Walter Quirino dos Santos** e **Lúcia de Fátima Gondim Cabral Quirino**, por terem participado ativamente de todas as fases dessa jornada me instruindo, incentivando, fortalecendo e guiando. Muito obrigada pelo amor incondicional e pelos cuidados sempre dedicados a mim. Amo vocês!

Aos meus primos, **Iran Cabral** e **Cindy Cabral**, pelas conversas, momentos de descontração, companheirismo e amizade constantes.

À minha orientadora, professora **Dr.^a Carmem Gadelha**, pelos ensinamentos transmitidos durante a execução do meu trabalho de conclusão de curso e pela oportunidade de ter participado como aluna de iniciação científica do seu primeiro projeto de pesquisa sobre a tecnologia eletrolítica.

À **equipe do LABSAM** (coordenadora Prof.^a Dr.^a Carmem Gadelha e técnicos Romildo dos Anjos, Elson Santos e Dorivaldo José), pelo acolhimento em seu ambiente de trabalho. Aos colegas **Matheus Rodrigues** e **Brener Gomes**, pelos momentos compartilhados no laboratório durante a execução dos experimentos dos nossos trabalhos.

A **Romildo dos Anjos**, por nossas “conversas eletrolíticas”, pelo envolvimento com minha pesquisa, pelos ensinamentos práticos e teóricos, pela prontidão em sempre me ajudar, pelas sugestões e contribuições.

A **Elson Santos**, por ter me instruído e auxiliado durante a execução das análises físico-químicas, e por algumas vezes ter estendido o horário do término do seu expediente para que eu pudesse concluir as prolongadas análises de nitrato.

Ao professor **Dr. Eridon Pereira**, pela montagem do aparato experimental e pela disponibilidade em ajudar sempre que necessário na manutenção elétrica. Ao colega **Gustavo Cesar**, pela confecção do suporte para os eletrodos.

Aos colegas do projeto eletrolítico, **Matheus Rodrigues** e **Raqueline Caldas**, pela troca de conhecimento mútua.

Ao **Sr. Irenaldo Xavier**, por gentilmente ter fornecido as amostras de água subterrânea.

À professora **M.^a Larissa Lucena**, por ter esclarecido eventuais dúvidas a respeito do planejamento fatorial.

À banca examinadora, professor **Dr. Hamilcar Filgueira** e professora **Dr.^a Aline Remígio**, pela disponibilidade para avaliar o meu trabalho de conclusão de curso e pelas contribuições durante a defesa.

À professora **Dr.^a Maria Cristina Crispim**, pela oportunidade de ter participado de dois projetos de iniciação científica e pelos ensinamentos a mim transmitidos ao longo dos dois anos de convivência; e aos seus orientandos, professora **Dr.^a Ana Carolina Vieira** e professor **Me. Artur Henrique Freitas**, pelas instruções durante a execução dos projetos.

Aos amigos do curso de Engenharia Ambiental da UFPB, em especial à **Lysanne Moura, Shara Oliveira, Thales Raony, Matheus Rodrigues, Brener Gomes, Raqueline Caldas, Alesi Costa, Daniela Fernandes e Jonathan Antunes**, pelo companheirismo ao longo desses anos e pelos momentos vividos dentro e fora da universidade. Foi uma imensa satisfação ter dividido uma época com vocês.

Aos **professores do curso de graduação em Engenharia Ambiental da UFPB**, pelos ensinamentos transmitidos nas disciplinas e pelas preciosas contribuições na minha formação acadêmica.

RESUMO

O consumo de água com concentração de nitrato acima do padrão de potabilidade estabelecido pela legislação provoca problemas de saúde, como a metahemoglobinemia e o câncer gástrico. A eletrocoagulação é um processo capaz de remover o íon nitrato presente em água, por meio de dois mecanismos, a sua adsorção na superfície dos hidróxidos metálicos precipitados e a sua eletro-redução, que ocorre no cátodo. O objetivo do trabalho foi avaliar a eficiência do processo de eletrocoagulação na remoção de nitrato presente em soluções aquosas sintéticas e em água natural subterrânea, utilizando eletrodos de alumínio. Para isso, foram preparadas soluções sintéticas e coletadas amostras de água natural subterrânea, ambas com valores de nitrato acima do padrão de potabilidade. No estudo da remoção de nitrato em soluções aquosas sintéticas utilizou-se a Metodologia de Superfície de Resposta e planejamento fatorial do tipo Delineamento Box-Behnken com 3 fatores, em que foi gerada a equação de um modelo matemático, por meio da variação dos fatores condutividade elétrica (400, 800 e 1200 $\mu\text{S}/\text{cm}$), tempo (30, 60 e 90 min) e pH (6,0; 7,5 e 9,0). O estudo da remoção de nitrato presente na água natural subterrânea foi desenvolvido por meio da aplicação de um planejamento fatorial 2^2 com duas repetições no ponto central, tendo como fatores o tempo (60, 90 e 120 min) e a concentração de cloretos (40, 145 e 250 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$). Em todos os planejamentos, a variável resposta estudada foi a eficiência de remoção de nitrato. No estudo com soluções aquosas sintéticas, as faixas ótimas operacionais corresponderam aos níveis mais elevados das três variáveis e o modelo matemático gerado foi considerado preditivo, dentro do intervalo estudado. A maior eficiência de remoção de nitrato obtida foi de 64,08%, com as condições experimentais de pH 9, tempo 90 min e condutividade elétrica 800 $\mu\text{S}/\text{cm}$. A água natural subterrânea apresentou tendência semelhante à da amostra sintética, no que diz respeito aos níveis mais elevados dos fatores responsáveis por potencializar a resposta, de modo que a máxima eficiência de remoção de nitrato obtida foi de 46,64%, quando foram empregados os níveis superiores de concentração de cloretos (250 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e de tempo de processo (120 min). Concluiu-se que a eletrocoagulação com cátodos e ânodos de alumínio, nas condições operacionais utilizadas no trabalho, pode ser considerada um processo eficaz na remoção de nitrato da água quando utilizados os maiores valores dos parâmetros estudados. O processo apresentou limitações representadas pela geração de subprodutos indesejáveis. No entanto, elas foram superadas por meio da filtração das amostras após a eletrocoagulação, de modo que ao término do tratamento em série foi possível obter-se uma água potável no que diz respeito aos parâmetros analisados nesse trabalho.

Palavras-chave: adsorção, redução catódica, eletrodos de alumínio, planejamento fatorial.

ABSTRACT

The consumption of water with nitrate concentration above the drinking standard established by the legislation causes health problems, such as methemoglobinemia and gastric cancer. Electrocoagulation is a process able to remove the nitrate ion present in water by means of two mechanisms, its adsorption on the surface of precipitated metal hydroxides and its electro-reduction, which occurs at the cathode. The objective of this work was to evaluate the efficiency of the electrocoagulation process in the removal of nitrate present in synthetic aqueous solutions and in natural groundwater using aluminium electrodes. For this, synthetic solutions were prepared and samples of natural groundwater were collected, both with nitrate values above the potability standard. In the study of the nitrate removal in synthetic aqueous solutions the Response Surface Methodology and factorial design Box-Behnken with 3 factors were used, in which the equation of a mathematical model was generated, through the variation of the factors electrical conductivity (400, 800 and 1200 $\mu\text{S}/\text{cm}$), time (30, 60 and 90 min) and pH (6.0, 7.5 and 9.0). The study of the nitrate removal present in the natural groundwater was developed by applying a factorial design with two repetitions at the central point, taking as factors the time (60, 90 and 120 min) and the chloride concentration (40, 145 and 250 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$). In all factorial designs, the response variable studied was the efficiency of nitrate removal. In the study with synthetic aqueous solutions, the optimal operating ranges corresponded to the highest levels of the three variables and the mathematical model generated was considered predictive within the range studied. The highest nitrate removal efficiency was 64.08%, with experimental conditions of pH 9, time 90 min and electrical conductivity 800 $\mu\text{S}/\text{cm}$. The natural groundwater exhibited a tendency similar to that of the synthetic sample, considering the higher levels of the factors responsible for potentializing the response, with the maximum nitrate removal efficiency obtained of 46.64%, when the higher levels of chloride concentration (250 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) and process time (120 min) were used. It was concluded that the electrocoagulation with aluminium cathodes and anodes, in the operational conditions used in this work, can be considered an efficient process in the nitrate removal from the water when using the highest values of the studied parameters. The process exhibited limitations represented by the generation of undesirable by-products. However, they were overcome by filtering the samples after electrocoagulation, so that at the end of the serial treatment it was possible to obtain potable water considering the parameters analyzed in this study.

Key words: adsorption, cathodic reduction, aluminium electrodes, factorial design.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Detalhes do processo de eletrocoagulação, utilizando eletrodos de alumínio	25
Figura 2 – Configuração dos eletrodos: a) arranjo monopolar com conexão em série; b) arranjo monopolar com conexão em paralelo; c) arranjo bipolar com conexão em série.	30
Figura 3 – Redução eletroquímica do íon nitrato e principais subprodutos	33
Figura 4 – Aparato experimental em escala de bancada: a) reator de eletrocoagulação; b) sifão acoplado ao reator; c) conjunto de eletrodos de alumínio; d) fonte de corrente de 12 V; e) multímetro.	37
Figura 5 - Três eletrodos de alumínio arranjados de maneira bipolar com conexão em série	38
Figura 6 – Coluna de carvão ativado (unidade pós tratamento): a) vista frontal; b) vista lateral.	45
Figura 7 – Gráfico de Pareto do processo de eletrocoagulação para remoção de nitrato de soluções aquosas sintéticas	49
Figura 8 – Remoção de nitrato (%) x pH x condutividade elétrica: a) Superfície de resposta; b) Superfície de contorno.	50
Figura 9 – Remoção de nitrato (%) x tempo x condutividade elétrica: a) Superfície de resposta; b) Superfície de contorno.	51
Figura 10 – Remoção de nitrato (%) x tempo x pH: a) Superfície de resposta; b) Superfície de contorno	51
Figura 11 – Gráfico resíduos versus ensaios	55
Figura 12 – Experimento de validação do modelo: a) Reator antes do processo de eletrocoagulação; b) Reator depois do processo de eletrocoagulação.....	56
Figura 13 – Concentração de nitrato em função do tempo de processo de eletrocoagulação em água subterrânea sem correção da matriz natural (condições experimentais: pH = 3,85; condutividade elétrica = 225 μ S/cm).....	58
Figura 14 – Gráfico de Pareto do processo de eletrocoagulação para remoção de nitrato de água natural subterrânea.....	61
Figura 15 – Valores de alumínio após a eletrocoagulação e após a filtração.....	66
Figura 16 – Valores de amônia após a eletrocoagulação e após a filtração	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Fatores e níveis utilizados no planejamento fatorial Box-Behnken com 3 fatores	41
Tabela 2 – Combinações entre os níveis dos fatores condutividade elétrica, tempo e pH, aplicadas em cada experimento, conforme planejamento fatorial Box-Behnken com 3 fatores	41
Tabela 3 – Fatores e níveis utilizados no planejamento fatorial 2^2 com duas repetições no ponto central	43
Tabela 4 – Combinações entre os níveis dos fatores cloretos e tempo, aplicadas em cada experimento, conforme planejamento fatorial 2^2 com duas repetições no ponto central	44
Tabela 5 – Fatores, níveis e resposta do planejamento fatorial Box-Behnken empregados nos ensaios de EC com soluções aquosas sintéticas	47
Tabela 6 – Condições do experimento de validação do modelo	55
Tabela 7 – Resposta experimental, resposta predita pelo modelo e desvio percentual médio	56
Tabela 8 – Caracterização da amostra de água natural subterrânea	57
Tabela 9 – Fatores, níveis e resposta do planejamento fatorial 2^2 empregados nos ensaios de EC com água natural subterrânea	59
Tabela 10 – Caracterização pós tratamento por eletrocoagulação das amostras dos experimentos 2 e 4.....	62
Tabela 11 – Consumo de energia elétrica e custo operacional elétrico.....	67

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Parâmetros e respectivos padrões de potabilidade	22
Quadro 2 – Parâmetros, métodos e equipamentos de análise	46

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A	Ampere
APHA	American Public Health Association
Art.	Artigo
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CT	Centro de Tecnologia
DBB	Delineamento Box-Behnken
DDP	Diferença de Potencial
EC	Eletrocoagulação
Hb	Hemoglobina
INCA	Instituto Nacional de Câncer
LABSAM	Laboratório de Saneamento Ambiental
metHb	Metahemoglobina
MS	Ministério da Saúde
MSR	Metodologia de Superfície de Resposta
pH	Potencial Hidrogeniônico
PB	Paraíba
RN	Rio Grande do Norte
SNIS	Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento
UFPB	Universidade Federal da Paraíba
V	Volt
VMP	Valor Máximo Permitido
WHO	World Health Organization

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
2 OBJETIVOS	17
2.1 OBJETIVO GERAL.....	17
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
3 REFERENCIAL TEÓRICO	18
3.1 CONTAMINAÇÃO DAS ÁGUAS NATURAIS POR NITRATO	18
3.2 NITRATO E ASPECTOS DE SAÚDE PÚBLICA	19
3.3 NORMAS E PADRÕES DE QUALIDADE PARA ÁGUA POTÁVEL	21
3.4 PROCESSOS DE TRATAMENTO DE ÁGUA CONTAMINADA POR NITRATO	22
3.5 ELETROCOAGULAÇÃO	23
3.5.1 Mecanismos de eletrocoagulação utilizando eletrodos de alumínio	24
3.5.2 Vantagens e desvantagens do processo de eletrocoagulação	26
3.5.2.1 Vantagens	26
3.5.2.2 Desvantagens	27
3.5.3 Parâmetros operacionais do processo de eletrocoagulação	28
3.5.3.1 Corrente elétrica e tensão elétrica	28
3.5.3.1.1 Consumo de energia elétrica e custo operacional elétrico	28
3.5.3.2 Configuração dos eletrodos	29
3.5.3.3 Espaçamento entre os eletrodos	31
3.5.3.4 Condutividade elétrica	31
3.5.3.5 pH	32
3.6 REMOÇÃO DE NITRATO DA ÁGUA POR ELETROCOAGULAÇÃO	32
3.7 PLANEJAMENTO FATORIAL	34
3.7.1 Metodologia da Superfície de Resposta (MSR)	35
3.7.1.1 Planejamento fatorial Box-Behnken	35
4 METODOLOGIA	37

4.1 APARATO EXPERIMENTAL.....	37
4.2 EXPERIMENTOS COM SOLUÇÕES AQUOSAS SINTÉTICAS DE NITRATO	38
4.2.1 Preparo das soluções aquosas sintéticas de nitrato.....	39
4.2.2 Planejamento experimental	39
4.2.2.1 Planejamento fatorial Box-Behnken com 3 fatores	40
4.3 EXPERIMENTOS COM AMOSTRA NATURAL DE ÁGUA SUBTERRÂNEA.....	42
4.3.1 Coleta e caracterização da amostra	42
4.3.2 Ensaio experimental sem alteração da matriz natural.....	43
4.3.3 Ensaios experimentais com alteração da matriz natural	43
4.4 METODOLOGIA ANALÍTICA.....	45
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
5.1 ELETROCOAGULAÇÃO EM SOLUÇÕES AQUOSAS SINTÉTICAS DE NITRATO	47
5.1.1 Determinação dos efeitos dos fatores sobre a resposta.....	49
5.1.2 Definição das faixas ótimas operacionais das variáveis independentes.....	50
5.1.3 Elaboração do modelo para a resposta em função das variáveis independentes.....	54
5.1.3.1 Validação experimental do modelo	55
5.2 ELETROCOAGULAÇÃO EM ÁGUA NATURAL SUBTERRÂNEA	57
5.2.1 Caracterização da amostra	57
5.2.2 Experimento sem correção da matriz natural	58
5.2.3 Experimentos com correção da matriz natural	59
5.2.4 Caracterização das amostras pós tratamento por eletrocoagulação.....	62
5.2.5 Análise da geração de amônia	64
5.2.6 Filtração das amostras em coluna de carvão ativado.....	65
5.2.7 Análise quanto ao consumo de energia elétrica e custo operacional elétrico	67
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	68
REFERÊNCIAS	70

1 INTRODUÇÃO

A água é demandada de maneira cada vez mais intensa pelo homem nas suas atividades diárias e econômicas, alterando sua qualidade. O seu uso e retorno ao meio ambiente, via de regra, gera uma sinergia de impactos, pois as características ambientais originais vão sendo continuamente modificadas.

Esse fato é constatado por Heller e Pádua (2016), ao afirmarem que o abastecimento de água estabelece uma relação ambígua com o ambiente, sobretudo o hídrico, já que de um lado é um usuário primordial, dele dependendo; de outro, ao realizar este uso, provoca impactos. Sendo assim, equacionar essa dupla relação com o ambiente é um requisito indispensável para garantir a qualidade da água dos mananciais de abastecimento e, conseqüentemente, a qualidade da água consumida pelos seres humanos.

Apesar da existência de padrões de potabilidade, nem sempre eles são cumpridos – ou pela inexistência de tratamento de água, ou pela ineficácia dele. A ineficácia do tratamento da água, por sua vez, justifica-se muitas vezes pelas péssimas condições ambientais nas quais encontram-se os corpos hídricos. Em outras palavras, pela baixa qualidade da água bruta que chega aos sistemas de tratamento, dificultando, assim, o fornecimento de uma água tratada considerada potável.

Entretanto, o cerne da questão é que o não cumprimento dos padrões de potabilidade e a ingestão de água em tal condição, acarreta em inúmeros malefícios para a saúde humana, causando diversos tipos de doenças, provocadas por agentes biológicos e químicos que podem estar presentes na água.

As doenças transmitidas pela água e provocadas por agentes biológicos têm assumido posição de destaque no cenário das preocupações quanto à saúde pública. Todavia, Heller e Pádua (2016) afirmam que também tem sido observada uma preocupação crescente com a presença de agentes químicos na água e os efeitos crônicos e agudos que podem provocar. Esses agentes químicos possuem diversas origens, podendo ser provenientes de ocorrência natural, de processos industriais, da ocupação humana, do uso agrícola ou do próprio processo de tratamento da água, pela adição de produtos químicos ou pelo contato da água com o material das instalações do sistema de tratamento (HELLER; PÁDUA, 2016).

No âmbito dos agentes químicos presentes na água e que representam riscos à saúde, se insere o nitrato, sendo considerado por Baird e Cann (2011) o contaminante inorgânico de maior preocupação em águas subterrâneas, pois o excesso do íon nitrato (NO_3^-)

em água destinada a fins potáveis pode causar em recém-nascidos a síndrome do bebê azul, também conhecida por metahemoglobinemia, e em adultos pode ocasionar o câncer de estômago.

Arelado à questão das doenças provocadas pelo consumo de água com elevadas concentrações de nitrato, existe o fato desse agente químico ser uma substância considerada persistente e sua remoção da água para atender ao padrão de potabilidade, que é de 10 mg.L⁻¹, ser onerosa e, por vezes, tecnicamente inviável, prejudicando o abastecimento público e privado (CETESB, 2018).

Por essas razões, estudos sobre tecnologias para a remoção do nitrato da água para consumo humano se revelam importantes tanto para a sociedade, sendo beneficiada pela promoção da saúde, quanto para as companhias de saneamento e estudiosos da área, pois havendo conhecimento cada vez mais aprofundado dessas tecnologias, pode-se, assim, escolher com maior destreza o processo mais adequado para cada caso.

Na seara das tecnologias estudadas para a remoção do nitrato da água suscita a eletrolítica, por meio do processo de eletrocoagulação que consiste na geração de espécies de coagulantes *in situ* por oxidação eletrolítica do ânodo de sacrifício, desencadeada pela corrente elétrica aplicada através dos eletrodos (CHEN, 2004; MOLLAH *et al.*, 2004; CAÑIZARES *et al.*, 2006; HARIF; ADIM, 2011; HAKIZIMANA *et al.*, 2017). Os íons metálicos gerados pela dissolução eletroquímica do ânodo reagem com os íons hidroxila produzidos no cátodo, como produto da reação de hidrólise da água. Dessa maneira, são formadas várias espécies de coagulantes, incluindo hidróxidos precipitados que são hábeis para remover poluentes por adsorção, dentre eles o nitrato, e outras espécies de íons metálicos (HAKIZIMANA *et al.*, 2017).

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a eficiência do processo de eletrocoagulação na remoção de nitrato presente em soluções aquosas sintéticas e em água natural subterrânea, utilizando eletrodos de alumínio.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar as faixas ótimas operacionais das variáveis interferentes no processo de eletrocoagulação na remoção de nitrato em soluções aquosas sintéticas;
- Elaborar o modelo para a remoção de nitrato em soluções aquosas sintéticas considerando as variáveis interferentes no processo e validá-lo experimentalmente;
- Verificar a geração de subprodutos na água natural subterrânea após a eletrocoagulação.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 CONTAMINAÇÃO DAS ÁGUAS NATURAIS POR NITRATO

O nitrato é considerado um importante indicador de poluição das águas naturais porque ele é o produto da degradação total da matéria orgânica nitrogenada em condições aeróbicas, sendo a espécie mais estável em termos de estado de oxidação (DOVIDAUSKAS *et al.*, 2015).

A qualidade das águas naturais tem sido cada vez mais deteriorada devido à contaminação por nitrato. Esse problema se apresenta em diversas partes do mundo, sendo variável a sua origem nas reservas hídricas (XUMING; JIANLONG, 2009; CALDERER *et al.*, 2010).

As fontes potenciais de contaminação das águas subterrâneas por nitrato são diversas: sistemas de saneamento *in situ*; vazamento das redes coletoras de esgoto; uso de agrotóxicos e fertilizantes; irrigação que potencializa a lixiviação de contaminantes para a água subterrânea; lixões; aterros sanitários mal operados e atividades inadequadas de armazenamento, manuseio e descarte de matérias primas, produtos, efluentes e resíduos de atividades industriais (CETESB, 2018). Além dessas fontes, Richter (2009) afirma que a origem do nitrato na água subterrânea também pode ser mineral.

As concentrações de nitrato variam rapidamente em águas superficiais, mas nas subterrâneas essas variações são mais lentas (WHO, 2011). Por isso, a presença de nitrato em água subterrânea é preocupante, já que o corpo hídrico uma vez poluído pode permanecer nesse estado por décadas devido à lentidão do processo de recarga natural com água não contaminada (CHILTON, 1996 *apud* DOVIDAUSKAS *et al.*, 2015).

O Diagnóstico dos Serviços de Água e Esgotos do ano de 2016, realizado pela Secretaria Nacional de Saneamento Ambiental, mostrou que o índice de atendimento com rede de coleta de esgotos, no Brasil, é de 51,9% sendo na região Nordeste igual a 26,8% (BRASIL, 2018). Esses dados revelam-se preocupantes, podendo ser inferido que grande parcela da população brasileira adota soluções alternativas para dispor o esgoto sanitário, contribuindo, dessa maneira, para a contaminação das reservas hídricas por nitrato.

De acordo com o Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento – SNIS (2018), são consideradas soluções individuais ou alternativas para o esgotamento sanitário as

fossas sépticas, as fossas rudimentares, as valas, a disposição de esgoto no solo e em cursos de água (BRASIL, 2018).

As consequências da contaminação dos mananciais subterrâneos por nitrato, devido à utilização de soluções alternativas para dispor o esgoto sanitário, são vivenciadas pela população de alguns municípios brasileiros, tendo os do Estado do Rio Grande do Norte recebido posição de destaque nesse âmbito. Torres (2011) afirma que os sistemas de fossas sépticas seguidas de sumidouro, adotadas como soluções alternativas para a disposição de grande parte do esgoto em Natal/RN, são a causa do grave problema enfrentado pelo abastecimento de água da cidade, pela presença de elevadas concentrações de nitrato nos aquíferos.

Em suma, a contaminação, por nitrato, das águas naturais superficiais e subterrâneas destinadas ao abastecimento de água público ou privado possui diferentes gênesis, entretanto, é notório que sua origem é acentuadamente antrópica. A baixa qualidade ambiental dos corpos hídricos repercute, por sua vez, no atendimento aos padrões de potabilidade da água consumida pela população e pode acarretar em problemas de saúde pública.

3.2 NITRATO E ASPECTOS DE SAÚDE PÚBLICA

De acordo com a WHO (2011), a toxicidade do nitrato presente na água para consumo humano ocorre devido à sua redução para nitrito, por ação bacteriana, no interior do trato digestivo. O maior efeito biológico do nitrito em humanos é o seu envolvimento na oxidação da hemoglobina (Hb) para metahemoglobina (metHb), que é incapaz de transportar oxigênio aos tecidos.

O nível normal de metHb em adultos é menor que 2% da concentração de Hb e em bebês de até três meses de idade é menor que 3%. A redução do transporte de oxigênio começa a se manifestar clinicamente quando a concentração de metHb atinge 10% da concentração de Hb. Essa condição provoca a doença chamada de metahemoglobinemia, cujos sintomas são cianose e, em casos mais graves, asfixia (WHO, 2011).

A metahemoglobinemia também é conhecida como “síndrome do bebê azul”, devido à maior susceptibilidade exibida por bebês. O sintoma característico é a coloração azulada (cianose) ao redor dos lábios, nos dedos, podendo, eventualmente, cobrir o corpo inteiro. Não havendo tratamento, a doença pode ser fatal (WEHRMANN, 1983).

No Brasil, um dos estudos pioneiros nessa perspectiva foi realizado por pesquisadores da CETESB, em 1981. Fernícola e Azevedo (1981) compararam os níveis de metahemoglobina média no sangue de dois grupos de crianças de até 2 anos e constataram uma diferença estatisticamente significativa entre o grupo que consumia água com concentração de nitrato abaixo de 10 mg.L⁻¹ e aquele que consumia água com nitrato acima do limite estabelecido pela legislação.

Os estudos mais recentes voltam-se para a investigação a respeito das etiologias comuns de metahemoglobinemia adquirida. Nessa perspectiva, Carvalho *et al.* (2011) afirmam que a metahemoglobinemia pode ser causada por fármacos, por patologias médicas (sépsis, gastroenterite e crise de anemia falciforme) e outros (corantes de anilina, naftaleno, pesticidas, herbicidas, etc.). No âmbito dos fármacos, estão apontados como causadores da metahemoglobinemia os nitritos (nitroglicerina e óxido nítrico) e os nitratos (nitrato de prata, nitrato de sódio e nitroprussiato), de acordo com Carvalho *et al.* (2011).

A WHO (2018) reportou uma informação nova em sua publicação mais recente sobre a qualidade da água para consumo humano, a de que o risco de metahemoglobinemia é aumentado quando há diarreia endêmica nos bebês. Sendo assim, é importante manter uma boa qualidade microbiológica da água em locais onde os níveis de nitrato são elevados (WHO, 2018).

Apesar de o nitrito ser um dos principais agentes químicos capazes de transformar hemoglobina em metahemoglobina (WHO, 2007), o nitrato ocupa posição de destaque no âmbito das preocupações mundiais. Esse fato pode ser explicado devido ao monitoramento do nitrito ser de difícil execução, já que sua formação ocorre nos sistemas de distribuição de água, de acordo com a WHO (2018).

Dessa forma, revela-se mais viável o monitoramento dos níveis de nitrato na água para consumo humano, uma vez que pode ser inferido que se há baixas concentrações de nitrato no trato digestivo, a taxa de conversão em nitrito é menor. Consequentemente, também é menor a conversão de hemoglobina em metahemoglobina.

A presença de nitrato em águas destinadas ao consumo humano é um tema de interesse em saúde pública em virtude não somente da ocorrência de metahemoglobinemia, principalmente em bebês de até três meses de idade, mas também devido a uma possível correlação com o risco de desenvolvimento de câncer gástrico pela ingestão de água com elevadas concentrações de nitrato (DOVIDAUSKAS *et al.*, 2015).

Os malefícios da ingestão de água com elevadas concentrações de nitrato não atingem apenas os bebês, com a síndrome do bebê azul, podendo os adultos também serem

vítimas de enfermidades. O Instituto Nacional de Câncer (INCA) afirma que o consumo de água proveniente de poços com alta concentração de nitrato está relacionado à maior incidência de câncer de estômago (BRASIL, 2018). Por essas razões, o agente químico nitrato é considerado uma substância química que representa riscos à saúde pública (BRASIL, 2017).

3.3 NORMAS E PADRÕES DE QUALIDADE PARA ÁGUA POTÁVEL

A preocupação em normatizar a qualidade da água consumida começou a surgir de maneira gradativa, ao passo que foi sendo notada a estreita relação entre a sua qualidade e a saúde pública (HELLER; PÁDUA, 2016).

Sendo assim, a água para consumo humano precisa obedecer às normas de qualidade. No Brasil, essas normas estão dispostas na Portaria de Consolidação nº 5/2017, do Ministério da Saúde, em seu Capítulo V, Seção II, Art. 129, Anexo XX (BRASIL, 2017). O Anexo XX da Portaria MS nº 5/2017 surgiu por meio da revogação da Portaria MS nº 2914/2011.

Os conceitos de água potável e de padrão de potabilidade – importantíssimos no estudo da qualidade da água para consumo humano – estão dispostos no Anexo XX, em seu Capítulo II, Art. 5º, incisos II e III, da Portaria MS nº 5/2017:

Art. 5º - Para os fins deste Anexo, são adotadas as seguintes definições:

[...]

II - água potável: água que atenda ao padrão de potabilidade estabelecido neste Anexo e que não ofereça riscos à saúde;

III - padrão de potabilidade: conjunto de valores permitidos como parâmetro da qualidade da água para consumo humano, conforme definido neste Anexo;

[...]

No Quadro 1 estão compilados os padrões de potabilidade para os parâmetros considerados pertinentes para este trabalho. De acordo com os Anexos 7 e 10 do Anexo XX da Portaria de Consolidação MS nº 5/2017, o nitrato e o nitrito são substâncias químicas que representam risco à saúde, enquanto o alumínio, a amônia e o cloreto são parâmetros organolépticos de potabilidade.

Quadro 1 – Parâmetros e respectivos padrões de potabilidade

Parâmetro	Padrão de potabilidade *
Alumínio	0,2 mg.L ⁻¹
Amônia (como NH ₃)	1,5 mg.L ⁻¹
Cloreto	250 mg.L ⁻¹
Nitrato (como N)	10 mg.L ⁻¹
Nitrito (como N)	1 mg.L ⁻¹
pH	6 – 9,5

Fonte: autora (2018).

* Anexos 7 e 10 do Anexo XX da Portaria de Consolidação MS nº 5/2017.

3.4 PROCESSOS DE TRATAMENTO DE ÁGUA CONTAMINADA POR NITRATO

Os íons nitrato são altamente solúveis, estáveis, com baixo potencial para precipitação e adsorção no solo (HARO, 2011). Por essa razão, sua remoção no âmbito dos processos de tratamento de água convencionais, nas etapas de coagulação química (LACASA *et al.*, 2011) e de filtração (MAZARJI *et al.*, 2017) representa um grande desafio.

Lacasa *et al.* (2011) compararam, por meio da realização de experimentos, os processos de eletrocoagulação (com eletrodos de ferro e de alumínio) e de coagulação química convencional (com aplicação dos coagulantes cloreto de ferro e cloreto de alumínio) na remoção de nitrato de soluções com as mesmas condições e constataram que os íons nitrato não foram removidos da água pela coagulação química convencional, utilizando os dois tipos de coagulantes, independentemente das suas concentrações.

No tratamento de água convencional, a baixa eficiência de remoção de nitrato da água pelo processo de coagulação química é atribuída à competição gerada entre os íons do coagulante metálico, que é adicionado durante o processo, e os íons nitrato presentes na água. Essa competição de ânions ocorre no processo de adsorção dos íons na superfície dos hidróxidos metálicos precipitados, pois tanto os ânions nitrato como os do coagulante são adsorvidos, diminuindo, assim, a eficiência da remoção de nitrato da água (LACASA *et al.*, 2011).

Outro fator apontado por Lacasa *et al.* (2011) como responsável pela baixa eficiência de remoção de nitrato pela coagulação química convencional é a alta condutividade elétrica exibida pela água devido à adição de coagulantes. A elevada condutividade elétrica influencia na espessura das duplas camadas ao redor das partículas de hidróxidos metálicos precipitados, que pode afetar a eficiência de remoção de nitrato (LACASA *et al.*, 2011).

De acordo com Haro (2011), a filtração da água em carvão ativado natural – considerado um adsorvente universal para a remoção de diversos tipos de poluentes – não é

eficaz na remoção de nitrato, pois ele é um poluente aniônico (íon com carga negativa). Para que o carvão ativado seja utilizado para tal finalidade é necessário modificá-lo quimicamente por meio da alteração da sua carga superficial, de modo a torná-la mais carregada positivamente.

Por essa razão, a utilização do carvão ativado visando à remoção de nitrato é dificultada, pois as pesquisas são voltadas para a identificação da melhor substância, combinada ao carvão, capaz de potencializar as características de adsorção do carvão ativado, a fim de favorecer as interações eletrostáticas entre a superfície do sólido sorvente e os ânions nitrato (HARO, 2011; MAZARJI *et al.*, 2017).

Devido à dificuldade de remoção do nitrato presente na água pelos processos de tratamento convencionais, diversos métodos alternativos têm sido empregados, quais sejam: troca iônica, tratamento biológico, osmose reversa e eletrocoagulação (KOPARAL; OGUTVEREN, 2002; VASUDEVAN *et al.*, 2010).

Uma das principais motivações para escolher qual processo físico-químico (troca iônica, osmose reversa e eletrocoagulação) de tratamento utilizar é a econômica, em que é levado em consideração o capital disponível e os custos operacionais. Dessa forma, a troca iônica e a osmose reversa não tornam-se atrativos, já que são processos mais caros. Por outro lado, a eletrocoagulação, torna-se atrativa por ser mais barata (LACASA *et al.*, 2011).

3.5 ELETROCOAGULAÇÃO

A eletrocoagulação (EC) é um processo complexo, com múltiplos mecanismos operando sinergicamente para remover poluentes de uma solução (HOLT *et al.*, 2002). Trata-se de um método barato, robusto, compacto e efetivo para tratar a água para consumo humano (MOLLAH *et al.*, 2004).

O processo de eletrocoagulação combina vários mecanismos, quais sejam: eletroquímicos (oxidação anódica do eletrodo metálico e redução catódica da água, eletro-oxidação ou eletro-redução dos poluentes), químicos (alteração de pH) e físicos (adsorção física, flotação, decantação), em que tais mecanismos podem ser sequenciais ou paralelos (HAKIZIMANA *et al.*, 2017).

3.5.1 Mecanismos de eletrocoagulação utilizando eletrodos de alumínio

As equações dos mecanismos de eletrocoagulação utilizando eletrodos de alumínio (Al) foram descritas por Chen (2004). O processo se inicia com a passagem de corrente elétrica que provoca, no ânodo, a oxidação (perda de elétrons) do Al para o estado Al^{3+} (Equação 1). Simultaneamente, há a redução (ganho de elétrons) da água no cátodo, onde são formados íons hidroxila (OH^-) e gás hidrogênio (H_2), conforme a Equação 2. Logo, a geração do coagulante ocorre por meio da reação entre o Al^{3+} e o OH^- , formando o composto insolúvel hidróxido de alumínio, $Al(OH)_3$, que atuará como agente coagulante. O hidróxido de alumínio pode ser formado nas condições alcalina (Equação 3) e ácida (Equação 4). Na reação de redução da água, o gás hidrogênio formado auxilia na flotação das partículas coaguladas.

No ânodo:



No cátodo:



Geração do coagulante em condições alcalinas:



Geração do coagulante em condições ácidas:



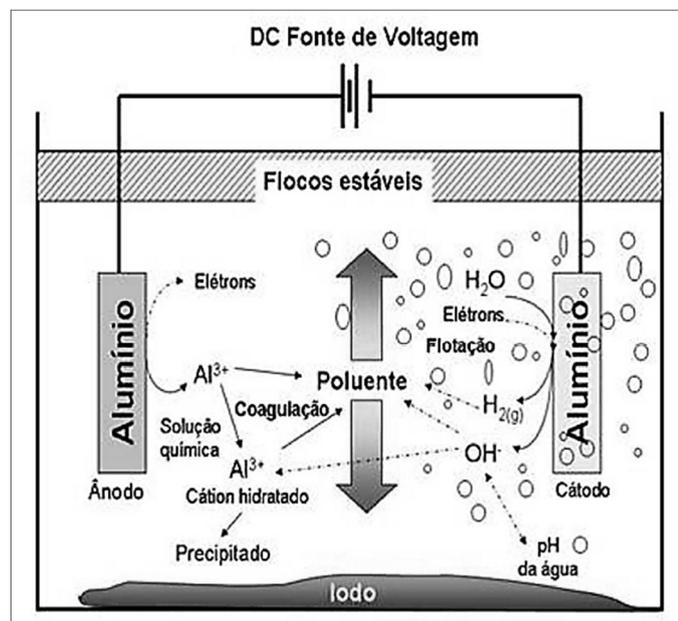
De acordo com Mollah *et al.* (2001) e Hakizimana *et al.* (2017), em condições de pH apropriadas, o coagulante hidróxido de alumínio é polimerizado para $Al_n(OH)_{3n}$, formando moléculas maiores, responsáveis por conferir ao processo de EC a peculiaridade de gerar excelentes coagulantes (Equação 5).



Ademais, dependendo do pH do meio aquoso, outras espécies iônicas podem ser formadas, tais como $\text{Al}(\text{OH})_2^{2+}$, $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$ e $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ (MOLLAH *et al.*, 2001; HAKIZIMANA *et al.*, 2017). Esses complexos gelatinosos com grande área superficial favorecem a rápida adsorção de poluentes solúveis e a aglomeração de partículas coloidais (MOLLAH *et al.*, 2001; CAN; BAYRAMOGLU; KOBYA, 2003; BAYRAMOGLU *et al.*, 2004; KOBYA *et al.*, 2006).

A Figura 1 mostra algumas das interações que ocorrem dentro de um reator de eletrocoagulação, utilizando eletrodos de alumínio.

Figura 1 – Detalhes do processo de eletrocoagulação, utilizando eletrodos de alumínio



Fonte: adaptado de Holt *et al.* (2002) *apud* Pessoa (2008).

Os coagulantes gerados *in situ* por eletrocoagulação são geralmente mais eficazes do que os aplicados na coagulação química convencional: são capazes de desestabilizar suspensões coloidais e as emulsões, de adsorver, neutralizar ou precipitar poluentes dissolvidos, e, finalmente, de formar flocos que podem ser removidos por sedimentação/filtração ou flotação (ESSADKI *et al.*, 2008). Na eletrocoagulação, a injeção de composto coagulante na água pode ser controlada pela corrente elétrica (RICORDEL; DARCHEN; HADJIEV, 2010; NASCIMENTO, 2011).

Os flocos gerados no processo de EC são similares aos gerados por coagulação química convencional, exceto pelo fato de que na EC eles são muito maiores, possuem menos

água, são resistentes à acidez e mais estáveis, ademais, podem ser separados mais rapidamente por filtração (MOLLAH *et al.*, 2001).

No processo de eletrocoagulação, a formação de ânions OH^- no cátodo induz um efeito tampão na solução eletrolítica responsável por conduzi-la a um pH final que transita entre a neutralidade e condições alcalinas, nos casos em que o pH inicial da solução não é acentuadamente ácido. Tal peculiaridade diverge fortemente do pH final quando se aplica a coagulação química convencional utilizando-se sais de alumínio sendo, frequentemente, necessário a correção do pH após o tratamento (HARIF; KHAI; ADIN, 2012).

3.5.2 Vantagens e desvantagens do processo de eletrocoagulação

Mollah *et al.* (2001), Chen (2004), Phalakornkule, Sukkasem e Mutchimsattha (2010), Vasudevan *et al.* (2010), Govindan, Noel e Mohan (2015) e Hakizimana *et al.* (2017) discutiram as vantagens e desvantagens do processo de eletrocoagulação aplicado ao tratamento de água, compiladas a seguir.

3.5.2.1 Vantagens

- Os equipamentos requeridos são simples, de fácil operação e não possuem partes móveis, sendo o processo controlado eletricamente (MOLLAH *et al.*, 2001);
- A produção de lodo é baixa e o mesmo pode ser facilmente removido da água, pois é composto, principalmente, por óxidos e hidróxidos metálicos (MOLLAH *et al.*, 2001);
- Apresenta reduzido custo operacional (CHEN, 2004);
- É um sistema compacto, que não requer grandes áreas (CHEN, 2004; PHALAKORNKULE; SUKKASEM; MUTCHIMSATTHA, 2010);
- A EC remove as menores partículas coloidais, porque a corrente elétrica aplicada estabelece uma movimentação mais rápida, facilitando a coagulação (MOLLAH *et al.*, 2001);
- O processo de EC dispensa o uso de produtos químicos, pois os coagulantes são gerados *in situ*, não havendo necessidade de neutralizar reagentes em excesso, reduzindo os custos para obtenção de tais reagentes (MOLLAH *et al.*, 2001; PHALAKORNKULE; SUKKASEM; MUTCHIMSATTHA, 2010);

- Os gases gerados no processo de EC intensificam o deslocamento dos flocos gerados para o topo da solução, onde podem ser mais facilmente concentrados, coletados e removidos (MOLLAH *et al.*, 2001);
- A EC pode ser, convenientemente, aplicada em pequenas comunidades urbanas e rurais, para atender às demandas por água potável (MOLLAH *et al.*, 2001; VASUDEVAN *et al.*, 2010; GOVINDAN; NOEL; MOHAN, 2015);
- A energia elétrica utilizada no processo de EC pode ser proveniente de fontes alternativas e renováveis de energia, como por exemplo, a energia solar (MOLLAH *et al.*, 2001; PHALAKORNKULE; SUKKASEM; MUTCHIMSATTHA, 2010);
- O gás hidrogênio (H₂), um dos principais subprodutos do processo de eletrocoagulação, pode ser recuperado por meio de um efetivo processo de separação gás-líquido-sólido e utilizado como fonte de energia limpa, inclusive para alimentar o próprio sistema de EC, tornando-o autossustentável (PHALAKORNKULE; SUKKASEM; MUTCHIMSATTHA, 2010).

3.5.2.2 Desvantagens

- Os eletrodos de sacrifício são dissolvidos como resultado do processo de oxidação e precisam ser regularmente substituídos (MOLLAH *et al.*, 2001);
- Uma camada impermeável pode ser formada no cátodo, acarretando em perda de eficiência no sistema de EC (MOLLAH *et al.*, 2001);
- Elevadas condutividades elétricas das soluções eletrolíticas são requeridas (MOLLAH *et al.*, 2001);
- Necessidade de disposição do lodo gerado na eletrocoagulação. Na prática, a composição do lodo gerado no processo de eletrocoagulação é similar à obtida utilizando-se a coagulação química convencional, quando os agentes coagulantes são compostos por alumínio ou ferro. Dessa forma, infere-se que a disposição do lodo deve ser similar nos dois processos (HAKIZIMANA *et al.*, 2017);
- Existem, infelizmente, poucas abordagens do processo de EC na escala real aplicados ao tratamento de água (PHALAKORNKULE; SUKKASEM; MUTCHIMSATTHA, 2010; HAKIZIMANA *et al.*, 2017).

3.5.3 Parâmetros operacionais do processo de eletrocoagulação

Segundo Hakizimana *et al.* (2017), os parâmetros que interferem na eficácia do processo de EC estão relacionados às condições operacionais (corrente elétrica, tensão elétrica, tempo de tratamento), às características da solução a ser tratada (pH, condutividade elétrica, presença de cloreto de sódio) e aos eletrodos (configuração, material e espaçamento entre eletrodos).

3.5.3.1 Corrente elétrica e tensão elétrica

A corrente elétrica fornecida ao sistema de EC – por meio da conexão dos eletrodos a uma fonte de tensão elétrica – é um parâmetro fundamental no processo, pois determina a dosagem de coagulante produzida e a evolução das bolhas de gás hidrogênio. Ademais, por afetar a hidrodinâmica do sistema, a corrente elétrica determina a taxa de colisão entre as partículas coaguladas, que resulta na formação de flocos (HOLT *et al.*, 2002). Tal parâmetro conduz, portanto, os mecanismos de eletrocoagulação (HARIF; ADIN, 2011).

Entretanto, valores muito elevados de corrente elétrica podem afetar, negativamente, a eficiência do processo de EC, uma vez que os flocos já formados podem ser desestabilizados e dispersados novamente para a solução (HAKIZIMANA *et al.*, 2017).

A tensão elétrica aplicada ao sistema, também conhecida por DDP (Diferença de Potencial), proporciona o movimento dos elétrons de maneira ordenada, ou seja, é responsável pelo estabelecimento da corrente elétrica, norteando os mecanismos de eletrocoagulação. De acordo com Chen, X., Chen, G. e Yue (2002), a DDP aplicada entre os eletrodos ocasiona o surgimento de uma entropia, colocando o sistema em desequilíbrio e iniciando a passagem de corrente elétrica no sistema.

3.5.3.1.1 Consumo de energia elétrica e custo operacional elétrico

O cálculo do consumo de energia elétrica no processo de eletrocoagulação é realizado segundo a equação proposta por Kobya *et al.* (2006), aplicável a sistemas com reatores do tipo batelada (Equação 6).

$$C \text{ Energia} = (U \cdot i \cdot t) / V \quad (6)$$

Em que:

$C \text{ Energia}$ = consumo de energia elétrica, em Wh.m⁻³;

U = tensão elétrica aplicada ao sistema, em V;

i = corrente elétrica aplicada ao sistema, em A;

t = tempo de aplicação da corrente elétrica, em h;

V = volume de água tratada, em m³.

O custo operacional elétrico é calculado com base no consumo e no preço da energia elétrica, de acordo com a Equação 7 (MÓDENES *et al.*, 2017).

$$COE = C \text{ Energia} \times PEE \quad (7)$$

Em que:

COE = custo operacional elétrico, em R\$.m⁻³;

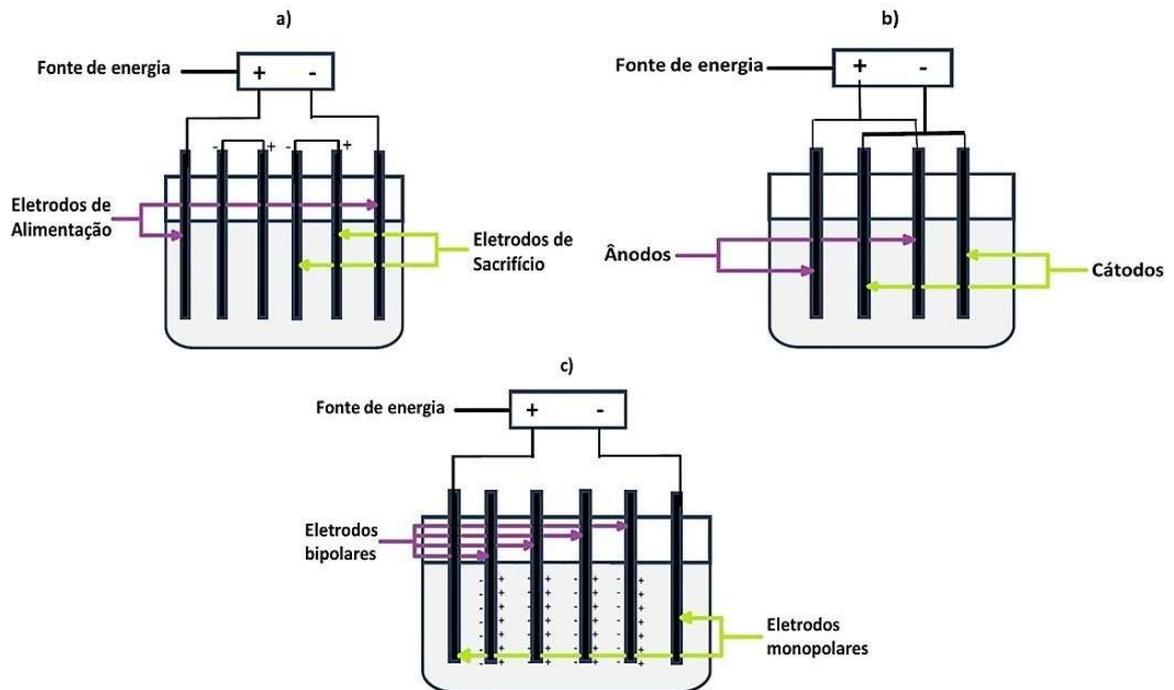
$C \text{ Energia}$ = consumo de energia de elétrica, em kWh.m⁻³;

PEE = preço da energia elétrica, em R\$. kWh⁻¹.

3.5.3.2 Configuração dos eletrodos

Os eletrodos podem estar configurados de três maneiras: arranjados de modo monopolar conectados em série (Figura 2a) ou em paralelo (Figura 2b) e arranjados de modo bipolar conectados em série (Figura 2c).

Figura 2 – Configuração dos eletrodos: a) arranjo monopolar com conexão em série; b) arranjo monopolar com conexão em paralelo; c) arranjo bipolar com conexão em série.



Fonte: adaptado de Hakizimana *et al.* (2017).

No arranjo monopolar com conexão em série, cada par interno de eletrodos de sacrifício é conectado internamente entre si, não possuindo, entretanto, conexões com os dois eletrodos externos. Nesse caso, a corrente elétrica que percorre todos os eletrodos é a mesma e a diferença de potencial total do sistema é a soma das voltagens individuais de cada célula eletrolítica (WIMMER, 2007; HAKIZIMANA *et al.*, 2017).

No arranjo monopolar com conexão em paralelo cada par de cátodo/ânodo corresponde a uma pequena célula eletrolítica. A diferença de potencial é a mesma em todas as células. Conseqüentemente, a corrente elétrica total do sistema é a soma das individuais que percorrem cada par de eletrodos (KOPYA; BAYRAMOGLU; EYVAZ, 2007; HAKIZIMANA *et al.*, 2017).

O arranjo bipolar com ligação em série caracteriza-se pelos dois eletrodos externos estarem conectados a fonte de tensão, em que os eletrodos de sacrifício (bipolares) estão situados entre os dois eletrodos externos (monopolares). Os eletrodos bipolares não são conectados entre si, logo, cada um dos lados desses eletrodos funciona como cátodo e ânodo. Isso significa que os lados opostos de cada eletrodo bipolar são carregados com cargas opostas. A dissolução anódica ocorre no lado positivo e no lado negativo se processam as reações catódicas (ALEXANDRE, 2015; HAKIZIMANA *et al.*, 2017).

A determinação de qual arranjo dos eletrodos é o mais eficaz no processo de EC é uma tarefa muito difícil, pois todos eles são capazes de proporcionar a remoção de poluentes. Considerando o consumo de energia, os eletrodos monopolares podem ser mais atrativos por consumirem menos que os eletrodos bipolares (DROGUI *et al.*, 2008; KOBYA *et al.*, 2011). Por outro lado, os arranjos bipolares, por consistirem em configurações simples, precisam de menos manutenção durante o uso, acarretando em menores gastos do processo, quando comparados aos eletrodos monopolares (MOLLAH *et al.*, 2001; KOBYA; BAYRAMOGLU; EYVAZ, 2007).

3.5.3.3 Espaçamento entre os eletrodos

A relação entre o espaçamento entre os eletrodos e a eficiência de remoção dos poluentes diverge muito nos estudos encontrados na literatura (ALEXANDRE, 2015). Entretanto, em relação ao custo de operação da unidade, para reduzir o consumo de energia elétrica é recomendado a utilização de maiores espaçamentos entre os eletrodos, quando a condutividade da solução a ser tratada for relativamente alta. Para menores valores de condutividade, recomenda-se utilizar menores espaçamentos (CRESPILHO; REZENDE, 2004).

3.5.3.4 Condutividade elétrica

No processo de EC, o aumento da condutividade elétrica da solução a ser tratada acarreta na diminuição da sua resistência, proporcionando, assim, o aumento da corrente elétrica desenvolvida no sistema. Geralmente, o cloreto de sódio (NaCl) é empregado para aumentar a condutividade elétrica das soluções eletrolíticas (HAKIZIMANA *et al.*, 2017). Esse aumento diminui o tempo de tratamento necessário para obter-se uma determinada eficiência de remoção de poluentes, conseqüentemente, o consumo de energia elétrica é reduzido (CHOU, 2010).

3.5.3.5 pH

De acordo com Malakootian, Mansoorian e Moosazadeh (2010), o pH é um parâmetro chave no processo de eletrocoagulação, pois ele governa os mecanismos de geração das espécies de coagulantes, conforme discutido na seção 3.5.1.

3.6 REMOÇÃO DE NITRATO DA ÁGUA POR ELETROCOAGULAÇÃO

Segundo Hakizimana *et al.* (2017) os principais mecanismos de remoção de poluente solúvel na água utilizando o processo de eletrocoagulação são a sua adsorção física ou química na superfície dos hidróxidos metálicos precipitados (coagulantes). Todavia, no processo de EC existem mecanismos alternativos de remoção dos poluentes solúveis, tais como: a) reações de eletro-oxidação ou de eletro-redução; b) adsorção nos eletrodos; c) agregação física por meio da formação de complexos, onde o poluente age como um elemento ligante. Na prática, para cada poluente solúvel, de acordo com sua natureza, há mecanismos de remoção predominantes no processo de eletrocoagulação (HAKIZIMANA *et al.*, 2017).

É amplamente reportado na literatura que no processo de eletrocoagulação os mecanismos responsáveis por remover da água o poluente solúvel nitrato são a sua adsorção na superfície dos hidróxidos metálicos precipitados e a sua eletro-redução para nitrito, amônia e gás nitrogênio (DORTSIU; KYRIACOU, 2009; EMAMJOMEH; SIVAKUMAR, 2009; LI *et al.*, 2010; LACASA *et al.*, 2011; MATTAROZZI *et al.*, 2013; DING *et al.*, 2015; GOVINDAN; NOEL; MOHAN, 2015).

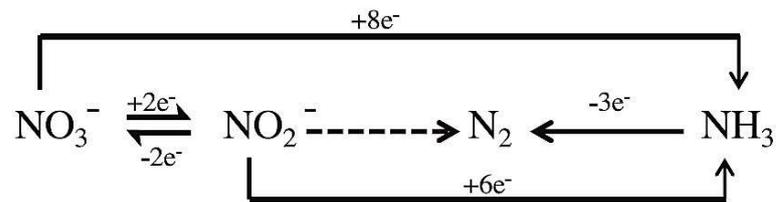
No cátodo, os nitratos (NO_3^-) são principalmente reduzidos a nitritos (NO_2^-), amônia (NH_3) e gás nitrogênio (N_2) (DORTSIU; KYRIACOU, 2009; LI *et al.*, 2010). A transformação eletroquímica do nitrato e a sua seletividade para produzir determinados subprodutos dependem do material do cátodo, da diferença de potencial aplicada, da configuração dos eletrodos e da presença de outros ânions (SZPYRKOWICZ *et al.*, 2006; REYTER; BÉLANGER; ROUÉ, 2008).

O nitrito e a amônia são considerados os principais subprodutos desfavoráveis da redução catódica dos nitratos (BRYLEV *et al.*, 2007; MATTAROZZI *et al.*, 2013; DING *et al.*, 2015). Entretanto, de acordo com Li *et al.* (2010), o nitrito e a amônia produzidos podem ser oxidados para nitrato no ânodo, antes da sua difusão para a solução, assim como a amônia pode ser oxidada para gás nitrogênio. Sendo assim, o principal desafio é encontrar as condições

operacionais adequadas do processo de eletrocoagulação capazes de propiciar tanto a redução catódica do nitrato quanto a oxidação anódica da amônia para gás nitrogênio (LI *et al.*, 2010).

A Figura 3 esquematiza a redução eletroquímica do nitrato (NO_3^-) e seus principais subprodutos, onde pode ser observada a redução do nitrato para nitrito (NO_2^-) e amônia (NH_3), que ocorre no cátodo, e a subsequente reoxidação da amônia para gás nitrogênio (N_2), na superfície do ânodo (GOVINDAN; NOEL; MOHAN, 2015).

Figura 3 – Redução eletroquímica do íon nitrato e principais subprodutos



Fonte: Govindan, Noel e Mohan (2015).

No processo de eletrocoagulação para fins de remoção do nitrato, muitos estudos voltam-se para a investigação do material constituinte do cátodo capaz de aumentar a seletividade da redução do nitrato para gás nitrogênio, a fim de limitar a presença de amônia e de nitrito na água tratada (DING *et al.*, 2015).

De acordo com Ding *et al.* (2015), os eletrodos cujos materiais são mais investigados são os monometálicos de transição e os principais grupos de metais, como por exemplo Cu (cobre), Sn (estanho), Bi (bismuto), Ni (níquel), Ti (titânio), Fe (ferro), Pb (chumbo) e Al (alumínio). Os eletrodos bimetálicos constituídos por ligas metálicas de alta seletividade também vêm sendo aplicados, tais como Cu–Zn (cobre-zinco), Cu–Ni (cobre-níquel), Rh–Ni (ródio-níquel), Sn–Pd (estanho-paládio), Ag–Pd (prata-paládio), Ag–Pt–Pd (prata-platina-paládio), Pd–Co–Cu (paládio-cobalto-cobre) e aço inoxidável (DING *et al.*, 2015).

Lacasa *et al.* (2011) aplicaram o processo de eletrocoagulação para remover nitrato de soluções aquosas sintéticas, utilizando eletrodos de Al (alumínio) e de Fe (ferro), e constataram que a concentração de nitrato decresceu para valores próximos de zero, utilizando os dois tipos de eletrodos. O mecanismo primário responsável por remover o nitrato foi a sua adsorção na superfície dos hidróxidos metálicos precipitados (LACASA *et al.*, 2011).

Govindan, Noel e Mohan (2015) estudaram a remoção do nitrato de soluções aquosas sintéticas pelo processo de eletrocoagulação utilizando cátodos e ânodos de Al

(alumínio), de Fe (ferro) e de Gr (grafite). A máxima eficiência de remoção de nitrato obtida foi de 92% para a combinação Al-Fe (ânodo-cátodo), para uma densidade de corrente de 25 mA.cm⁻² e 180 min de eletrólise. Constatou-se que o mecanismo primário responsável por propiciar uma grande eficiência de remoção de nitrato foi a adsorção do íon na superfície dos hidróxidos metálicos precipitados. Entretanto, as reações de eletro-redução, inevitavelmente, ocorreram ao longo do processo de EC, com os cátodos dos três tipos de materiais, acarretando na formação de amônia, um subproduto indesejável (GOVINDAN; NOEL; MOHAN, 2015).

Ding *et al.* (2015) investigaram a eletro-redução do nitrato utilizando cátodos de diferentes materiais: feltro de grafite (GF), liga de cobre-níquel (Cu₉₀Ni₁₀) e titânio (Ti). A maior eficiência de remoção do nitrato (70%) foi obtida utilizando-se o cátodo de feltro de grafite, entretanto, houve a formação dos subprodutos nitrito e amônia (DING *et al.*, 2015).

A eletrocoagulação é uma tecnologia efetiva para remoção do íon nitrato da água (LACASA *et al.*, 2011; GOVINDAN; NOEL; MOHAN, 2015). Entretanto, por ser inerente ao processo a geração eletroquímica de amônia na maioria dos materiais utilizados no cátodo, revela-se necessário a combinação de um tratamento em série para remover a amônia residual, como por exemplo, o *air stripping* (GOVINDAN; NOEL; MOHAN, 2015) ou a filtração da água tratada em carvão ativado (KEHL, 2015).

3.7 PLANEJAMENTO FATORIAL

Muitos problemas em engenharia e ciências envolvem as relações entre duas ou mais variáveis de maneira não determinística, ou seja, não são conhecidas equações nas quais uma variável pode ser escrita em função da outra. Nesse âmbito, surge o planejamento fatorial de experimentos cujo produto é a equação de um modelo empírico, resultante de observações práticas. A coleção de ferramentas estatísticas utilizadas para modelar e explorar relações entre variáveis que se relacionam de maneira não determinística é chamada de análise de regressão (MONTGOMERY; RUNGER, 2016).

O planejamento fatorial consiste em uma técnica estatística para avaliar o efeito de vários fatores (variáveis independentes) e suas interações sobre o comportamento geral das respostas, ou seja, variáveis dependentes (SHAMEKHI; TANNANT, 2015). Os fatores, em geral, são as variáveis que o experimentador tem condições de controlar e as respostas são aquelas variáveis de saída do sistema e que podem ser ou não afetadas por modificações provocadas nos fatores (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001).

Os planejamentos mais utilizados são os fatoriais 2^k (2 níveis e k fatores), que permitem a verificação dos efeitos entre os fatores – nos diversos níveis estudados – sobre as respostas, por meio da realização de um reduzido número de experimentos (SHEIKA *et al.*, 2010 *apud* SAMPAIO, 2016).

Nos planejamentos de dois níveis, costuma-se identificar os níveis superior e inferior com os sinais (+) e (-), respectivamente (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001). Uma preocupação no uso de planejamentos fatoriais com dois níveis é a suposição da linearidade nos efeitos dos fatores. Por isso, recomenda-se a utilização de pontos centrais, identificados por (0), a serem incluídos no centro do planejamento (MONTGOMERY; RUNGER, 2016). Repetições no ponto central demonstram-se necessárias para uma boa estimativa de erros, uma vez que a repetição em duplicata ou triplicata de todos os experimentos de um planejamento fatorial é inviável, devido ao grande número de experimentos a serem reproduzidos (TEÓFILO; FERREIRA, 2006).

3.7.1 Metodologia da Superfície de Resposta (MSR)

A Metodologia da Superfície de Resposta (MSR) consiste em uma coleção de técnicas matemáticas e estatísticas que são úteis para modelagem e análise quando a resposta de interesse é influenciada por muitos fatores e quando o objetivo é otimizar essa resposta (MONTGOMERY; RUNGER, 2016). Otimizar a resposta significa encontrar os níveis dos fatores que irão produzir a melhor resposta desejada, ou seja, encontrar a região ótima na superfície definida pelos fatores (TEÓFILO; FERREIRA, 2006). As superfícies de resposta são representadas como um gráfico de superfície em um espaço tridimensional (MONTGOMERY; RUNGER, 2016).

3.7.1.1 Planejamento fatorial Box-Behnken

O planejamento Box-Behnken consiste em um delineamento fatorial que se baseia na Metodologia da Superfície de Resposta para a otimização de experimentos (ALEXANDRE, 2015).

O Delineamento Box-Behnken (DBB) é aplicável para a utilização de, no mínimo, 3 fatores. A vantagem da sua aplicação é o reduzido número de experimentos (em relação a planejamentos fatoriais completos), já que ele consiste em estudar o ponto central do cubo e o

ponto médio dos extremos da região em estudo, sem considerar os vértices do cubo. Ou seja, o DBB não combina todos os níveis máximos dos fatores em um único experimento, não combinando, também, todos os níveis mínimos, acarretando na diminuição do tempo de trabalho laboratorial e, conseqüentemente, no menor consumo de reagentes (ALEXANDRE, 2015).

O DBB foi utilizado por Alexandre (2015) e por Martins *et al.* (2017) para otimizar o processo de eletrocoagulação no tratamento de efluente têxtil.

O número de experimentos necessários para a realização do planejamento fatorial Box-Behnken (Equação 8) é, segundo Aslan e Cebeci (2007):

$$N = 2k(k - 1) + C_0 \quad (8)$$

Em que:

N = número de experimentos;

k = número de fatores ou variáveis independentes;

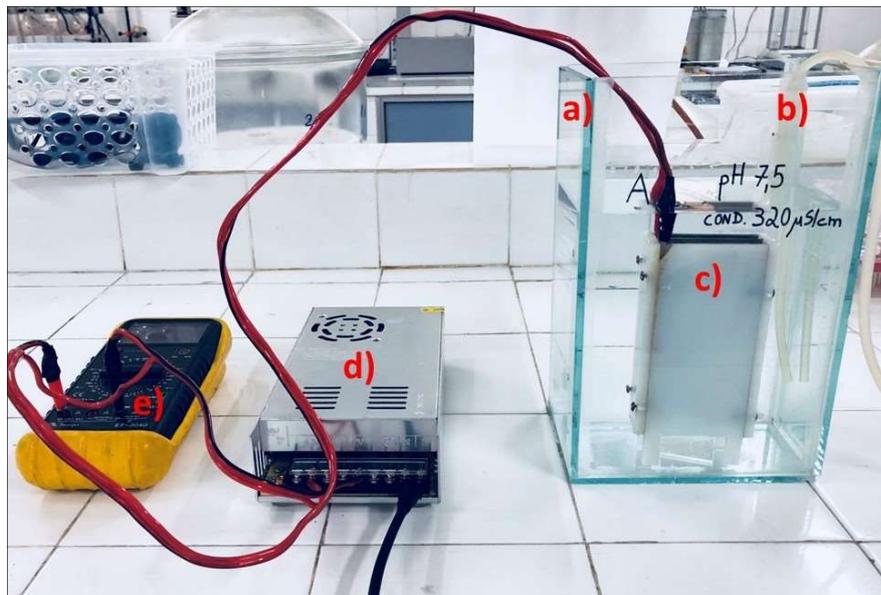
C_0 = número de replicatas no ponto central.

4 METODOLOGIA

4.1 APARATO EXPERIMENTAL

Os ensaios de eletrocoagulação foram realizados em escala de bancada e em sistema de batelada. O aparato experimental (Figura 4) constituiu-se por um reator de vidro em formato retangular com capacidade de 3 L; um sifão acoplado ao reator; eletrodos de alumínio retangulares com dimensões de 12,5 cm de comprimento x 6,5 cm de largura x 0,1 cm de espessura; uma fonte de corrente elétrica contínua de 12 V (Beliky S-360-12); e um multímetro (Minipa ET-2040) para medição da corrente.

Figura 4 – Aparato experimental em escala de bancada: a) reator de eletrocoagulação; b) sifão acoplado ao reator; c) conjunto de eletrodos de alumínio; d) fonte de corrente de 12 V; e) multímetro.

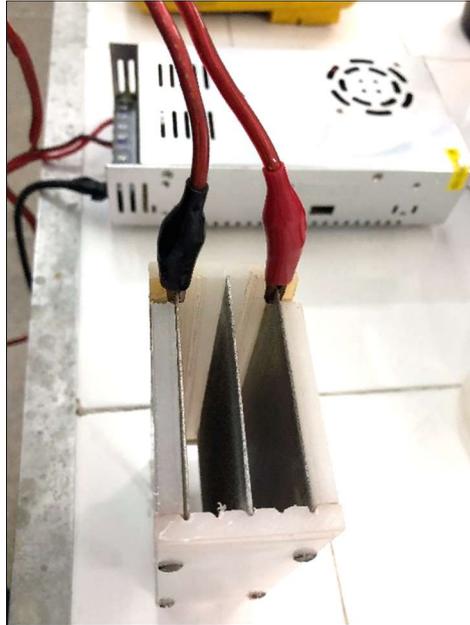


Fonte: acervo da autora (2018).

Em todos os testes, foram utilizados três eletrodos de alumínio com espaçamento fixado em 1,4 cm. O espaço compreendido entre um eletrodo e outro é chamado de célula, dessa forma, estabeleceram-se duas células. O arranjo utilizado foi do tipo bipolar com ligação em série (Figura 2c da seção 3.5.3.2), em que os dois eletrodos externos foram ligados à fonte de corrente contínua por meio de pontas de prova do tipo “jacaré” (Figura 5). Dessa forma, o

sistema em série fez com que os 12 V fossem divididos igualmente entre as duas células eletrolíticas, estabelecendo uma Diferença de Potencial (DDP) de 6 V em cada uma delas.

Figura 5 - Três eletrodos de alumínio arranjados de maneira bipolar com conexão em série



Fonte: acervo da autora (2018).

O conjunto de eletrodos de alumínio permaneceu imerso em 2,5 L da solução a ser tratada, em todos os experimentos. A coleta das amostras pós tratamento foi realizada por meio de um sifão acoplado ao reator, para que a camada de espuma formada não fosse desestabilizada durante a retirada das amostras, comprometendo os resultados.

Antes da realização de cada ensaio experimental, o reator, os eletrodos de alumínio e o sifão foram higienizados por meio da lavagem com água corrente e detergente, com posterior limpeza em água destilada e secagem em papel toalha.

4.2 EXPERIMENTOS COM SOLUÇÕES AQUOSAS SINTÉTICAS DE NITRATO

A fim de investigar o processo de eletrocoagulação na remoção do íon nitrato, sem as possíveis interferências de outros constituintes encontrados em águas naturais, foram preparadas soluções aquosas sintéticas contendo nitrato para serem submetidas aos experimentos de eletrocoagulação.

A concentração de nitrato definida para o preparo das soluções sintéticas foi acima do VMP ($10 \text{ mg N} - \text{NO}_3^- \text{ L}^{-1}$) estabelecido na Portaria de Consolidação MS nº 5/2017, com o objetivo de analisar se após o processo de eletrocoagulação a concentração do parâmetro atenderia ao padrão de potabilidade.

4.2.1 Preparo das soluções aquosas sintéticas de nitrato

As soluções sintéticas foram preparadas com concentração de 20 mg.L^{-1} de nitrato ($\text{N} - \text{NO}_3^-$), por meio da diluição de nitrato de potássio (KNO_3) em água destilada. Utilizou-se a proporção estabelecida no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2012), que determina a pesagem de 722 mg de KNO_3 e diluição em 1 L de água destilada, para que seja obtida a concentração de $100 \text{ mg N} - \text{NO}_3^-/\text{L}$. Dessa forma, por meio de regra de três simples, foi determinada a massa de KNO_3 necessária para a obtenção de $20 \text{ mg N} - \text{NO}_3^- \text{ L}^{-1}$. A massa de KNO_3 foi pesada em uma balança analítica BEL Engineering M214A.

4.2.2 Planejamento experimental

O estudo da eletrocoagulação para remoção do íon nitrato das soluções aquosas sintéticas contemplou a realização de dois planejamentos fatoriais, sendo o primeiro (planejamento fatorial 2^3 com três repetições no ponto central) considerado um teste preliminar norteador para o segundo planejamento experimental (planejamento fatorial Box-Behnken com 3 fatores).

O planejamento fatorial 2^3 com três repetições no ponto central totalizou em 11 experimentos com os seguintes fatores e níveis (inferior, central e superior): condutividade elétrica (200, 300 e $400 \mu\text{S/cm}$), tempo (10, 20 e 30 min) e pH (6,0; 7,5 e 9,0). A variável resposta foi a remoção de nitrato, em %. Utilizou-se o *software Statistica 12* para construir a matriz dos experimentos e para analisar os resultados.

Os ensaios experimentais do planejamento fatorial 2^3 com três repetições no ponto central foram aplicados e nenhum experimento atingiu o padrão de potabilidade exigido pela legislação em termos de nitrato. Dessa forma, o planejamento fatorial 2^3 teve caráter preliminar e, por isso, seus resultados não serão apresentados.

4.2.2.1 Planejamento fatorial Box-Behnken com 3 fatores

Após a aplicação do planejamento fatorial 2^3 com três repetições no ponto central, as investigações a respeito da melhor combinação entre os níveis dos fatores do processo sucederam-se por meio de um planejamento fatorial mais complexo, o Box-Behnken com 3 fatores, capaz de gerar superfície de resposta. A criação do *design* experimental e sua respectiva análise (geração do gráfico de Pareto, das superfícies de resposta e de contorno, da equação do modelo e do gráfico resíduos versus ensaios) foram realizadas no *software Statistica 12*.

O planejamento fatorial Box-Behnken com 3 fatores totalizou em 15 experimentos. Como variáveis independentes permaneceram os fatores condutividade elétrica, tempo e pH. A eficiência de remoção de nitrato foi mantida como resposta (variável dependente) do planejamento fatorial.

No tocante aos níveis do fator pH, a faixa de estudo manteve-se igual à do planejamento fatorial preliminar, assim como a razão que motivou tal escolha. A determinação dos níveis do fator pH investigados no processo baseou-se na faixa recomendada para consumo humano, estabelecida pela Portaria de Consolidação nº 5/2017, do Ministério da Saúde Brasileiro. O ajuste do pH das soluções foi realizado com H_2SO_4 (0,1 N) e NaOH (0,1 N).

Para a investigação da influência do fator condutividade elétrica sobre a variável resposta, transformou-se seu nível superior no planejamento fatorial preliminar (400 $\mu S/cm$) em nível inferior no planejamento fatorial Box-Behnken. O nível superior da condutividade elétrica foi determinado de modo que houvesse um intervalo maior entre as faixas operacionais dos níveis inferior e superior. Dessa forma, o nível superior foi fixado em 1200 $\mu S/cm$. O aumento dos valores de condutividade elétrica ocorreu por meio da adição de cloreto de sódio (NaCl) às soluções.

Para auxiliar na homogeneização da solução, o ajuste do pH e da condutividade elétrica foi realizado com auxílio de um agitador magnético Nova Técnica NT103

Em relação ao fator tempo, o nível superior (30 min) do planejamento fatorial preliminar, tornou-se o nível inferior do planejamento fatorial Box-Behnken. O nível superior (90 min) do DBB foi determinado com base em dados da literatura, que reportavam tempo mais prolongado do que os utilizados anteriormente, para remoção de nitrato de soluções aquosas sintéticas.

Os níveis dos fatores utilizados neste planejamento fatorial apresentam-se compilados na Tabela 1.

Tabela 1 – Fatores e níveis utilizados no planejamento fatorial Box-Behnken com 3 fatores

Fatores	Níveis		
	Inferior (-)	Central (0)	Superior (+)
Condutividade elétrica ($\mu\text{S/cm}$)	400	800	1200
Tempo (min)	30	60	90
pH	6	7,5	9

Fonte: autora (2018).

Definidos os níveis, foi possível compor a matriz do planejamento fatorial Box-Behnken com 3 fatores (Tabela 2). Os símbolos (-), (0) e (+) correspondem, respectivamente, aos níveis inferior, central e superior. Os experimentos foram realizados de maneira aleatória, para que os resultados não fossem condicionados por eventos externos.

Tabela 2 – Combinações entre os níveis dos fatores condutividade elétrica, tempo e pH, aplicadas em cada experimento, conforme planejamento fatorial Box-Behnken com 3 fatores

Experimentos	Condutividade elétrica ($\mu\text{S/cm}$)		Tempo (min)		pH	
	Nível	Valor	Nível	Valor	Nível	Valor
1	-	400	-	30	0	7,5
2	+	1200	-	30	0	7,5
3	-	400	+	90	0	7,5
4	+	1200	+	90	0	7,5
5	-	400	0	60	-	6
6	+	1200	0	60	-	6
7	-	400	0	60	+	9
8	+	1200	0	60	+	9
9	0	800	-	30	-	6
10	0	800	+	90	-	6
11	0	800	-	30	+	9
12	0	800	+	90	+	9
13	0	800	0	60	0	7,5
14	0	800	0	60	0	7,5
15	0	800	0	60	0	7,5

Fonte: autora (2018).

Após a aplicação dos 15 experimentos, foram elaborados os gráficos e as superfícies para a variável dependente remoção de nitrato. Para a construção das superfícies de resposta e de contorno sempre são selecionados dois fatores (que têm todos os seus níveis confrontados para a definição da região ótima para a resposta), sendo o terceiro fator fixado em um nível.

Dessa forma, para que todos os fatores pudessem ser contemplados com a análise da influência de todos os seus níveis sobre a resposta, cada variável independente teve seus níveis plotados nos eixos x ou y . Resultando, assim, em três gráficos de superfície de resposta e de contorno, onde foi possível observar a combinação individual de cada fator com os outros dois.

Para validar o que foi proposto pela equação do modelo, utilizou-se o coeficiente de variação (Cv), conforme Equação 9, entre o valor de remoção de nitrato obtido no experimento de validação e o predito pelo modelo.

$$Cv = \frac{s}{x} \times 100 \quad (9)$$

Em que:

Cv = coeficiente de variação (%);

s = desvio padrão;

x = média aritmética.

4.3 EXPERIMENTOS COM AMOSTRA NATURAL DE ÁGUA SUBTERRÂNEA

A literatura tem reportado inúmeros estudos sobre a remoção de nitrato presente em soluções sintéticas aquosas pelo processo de eletrocoagulação. Contudo, os estudos que envolvem o tratamento de águas naturais subterrâneas para remoção do nitrato pelo referido processo são escassos. O cenário pouco explorado de pesquisas nessa vertente motivou a investigação do processo de eletrocoagulação para remoção do nitrato presente em água natural subterrânea.

4.3.1 Coleta e caracterização da amostra

As amostras de água subterrânea submetidas aos testes foram provenientes de um poço particular com, aproximadamente, 25 metros de profundidade, construído há 15 anos, localizado na Avenida Santa Catarina, no Bairro dos Estados, no município de João Pessoa – PB. A água subterrânea desse poço possui um histórico de concentrações elevadas de nitrato ocasionadas, provavelmente, pela sua proximidade a um cemitério da cidade.

A coleta foi realizada no dia 24 de agosto de 2018, em garrações de água mineral de 10 L, previamente lavados com a água do próprio poço. As amostras coletadas foram

encaminhadas para o Laboratório de Saneamento Ambiental (LABSAM), no Centro de Tecnologia (CT), da Universidade Federal da Paraíba (UFPB), onde foram preservadas de acordo com o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2012).

Os parâmetros que envolveram a caracterização físico-química foram: alumínio, amônia, cloreto, condutividade, nitrato, nitrito e pH. A caracterização foi realizada segundo o Manual de Análises Físico-Químicas de Águas de Abastecimento e Residuárias (SILVA; OLIVEIRA, 2001) e o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2012).

4.3.2 Ensaio experimental sem alteração da matriz natural

A água natural subterrânea foi submetida a um ensaio de eletrocoagulação com os valores dos seus parâmetros originais, sem nenhuma correção de pH, de condutividade elétrica ou de concentração de cloretos. Amostras foram retiradas com 90 e 120 min de processo para serem submetidas às análises de nitrato.

4.3.3 Ensaios experimentais com alteração da matriz natural

Para prosseguimento dos estudos de remoção de nitrato da água natural subterrânea, decidiu-se aplicar um planejamento fatorial 2^2 com duas repetições no ponto central considerando os fatores concentração de cloretos e tempo (Tabela 3), tendo como resposta a remoção de nitrato. A concentração de cloretos presente na água subterrânea, verificada por ocasião da caracterização da amostra, foi fixada como o nível inferior do planejamento. Já o nível superior correspondeu ao Valor Máximo Permitido (VMP) de cloretos (250 mg Cl⁻ / L), segundo a Portaria de Consolidação MS nº 5/2017. Neste planejamento, o tempo de processo foi estendido para até 120 min.

Tabela 3 – Fatores e níveis utilizados no planejamento fatorial 2^2

Fatores	Níveis		
	Inferior (-)	Central (0)	Superior (+)
Cloretos (mg Cl ⁻ /L)	40	145	250
Tempo (min)	60	90	120

Fonte: autora (2018).

Em relação à concentração de cloretos, para a obtenção do nível superior foi necessário realizar uma fortificação da amostra, por meio da adição de NaCl. A massa de NaCl necessária para ser adicionada à água natural, para que fosse alcançada a concentração de cloretos desejada foi determinada por meio da proporção entre as massas molares do NaCl e do Cl⁻.

No tocante ao pH, em todos os experimentos seu valor foi fixado em 7,5, já que nos testes com soluções sintéticas ele não foi considerado um fator significativo estatisticamente para a resposta, dentro da faixa estudada (6 a 9). Apesar disso, a eficiência do processo exibiu a tendência de ser maior em pH alcalino. Entretanto, como em todos os testes anteriores com soluções sintéticas, após o tratamento o pH elevou-se, caso ele tivesse sido fixado em 9, após o processo poderia haver necessidade de correção para adequá-lo à faixa recomendada para consumo humano, cujo valor máximo é 9,5. Em todos os testes, para a fixação do pH inicial no valor 7,5 foi utilizado NaOH (6N).

A matriz de fatores e níveis do planejamento fatorial 2² com duas repetições no ponto central gerada pelo *software Statistica 12* pode ser observada na Tabela 4.

Tabela 4 – Combinações entre os níveis dos fatores cloretos e tempo, aplicadas em cada experimento, conforme planejamento fatorial 2² com duas repetições no ponto central

Experimentos	Tempo (min)		Cloretos (mg Cl ⁻ / L)	
	Nível	Valor	Nível	Valor
1	-	60	-	40
2	+	120	-	40
3	-	60	+	250
4	+	120	+	250
5	0	90	0	145
6	0	90	0	145

Fonte: autora (2018).

Cada um dos experimentos da Tabela 4 foi submetido a uma análise quanto ao consumo de energia elétrica e ao custo operacional elétrico (Equações 6 e 7 da seção 3.5.3.1.1).

Os dois experimentos da Tabela 4 que obtiveram melhor eficiência de remoção de nitrato pelo processo de EC (com e sem adição de cloretos na amostra natural) foram submetidos a um pós tratamento que consistiu na filtração da água em uma coluna de carvão ativado granulado, para remover eventuais resíduos do processo de eletrocoagulação.

A unidade pós tratamento (Figura 6) constituiu-se por uma bureta (acoplada a um suporte) com capacidade de 50 mL na qual foi inserido carvão ativo granulado (1-2 mm, da

marca *Labsynth*) sobre uma pequena quantidade de algodão, para impedir a passagem dos grãos do material do filtro juntamente com a água filtrada.

Figura 6 – Coluna de carvão ativado (unidade pós tratamento): a) vista frontal; b) vista lateral.



Fonte: acervo da autora (2018).

4.4 METODOLOGIA ANALÍTICA

O estudo dos experimentos com soluções aquosas sintéticas de nitrato envolveu os parâmetros: cloretos, condutividade elétrica, nitrato e pH. As análises realizadas com a água natural subterrânea contemplaram, além dos parâmetros citados, os seguintes: alumínio, amônia e nitrito.

Os métodos utilizados nas análises estão de acordo com o Manual de Análises Físico-Químicas de Águas de Abastecimento e Residuárias (SILVA; OLIVEIRA, 2001) e o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2012).

Os parâmetros com seus respectivos métodos e equipamentos de análise estão compilados no Quadro 2.

Quadro 2 – Parâmetros, métodos e equipamentos de análise

Parâmetros	Métodos	Equipamentos
Alumínio	Eriocromo Cianina – R ¹	- Espectrofotômetro visível digital ³ (comprimento de onda = 535 nm); - pHmetro de bancada ⁴ .
Amônia	Fotométrico da Nesslerização Direta ²	- Espectrofotômetro visível digital ³ (comprimento de onda = 420 nm); - pHmetro de bancada ⁴ .
Cloreto	Argentométrico (Método de Mohr) ¹	- Bureta de vidro graduada.
Condutividade elétrica	Eletrométrico ¹	- Condutivímetro de bancada ⁵ .
Nitrato	Do Salicilato ²	- Banho maria de bocas microprocessado ⁶ ; - Estufa ⁷ ; - Espectrofotômetro visível digital ³ (comprimento de onda = 420 nm).
Nitrito	Colorimétrico ¹	- Espectrofotômetro visível digital ³ (comprimento de onda = 543 nm); - pHmetro de bancada ⁴ .
pH	Eletrométrico ²	- pHmetro de bancada ⁴ .

Fonte: autora (2018)

¹(APHA, 2012); ²(SILVA; OLIVEIRA, 2001); ³(marca Quimis, modelo Q7980RM); ⁴(marca Quimis, modelo Q400AS); ⁵(marca AZ, modelo 86505); ⁶(marca Quimis, modelo Q334M-28); ⁷(marca Ética, modelo 400.3).

Os parâmetros cujos métodos utilizaram o espectrofotômetro para a leitura das absorvâncias tiveram suas concentrações determinadas por meio da utilização das suas curvas analíticas, previamente elaboradas, que relacionavam as absorvâncias com as concentrações. Em algumas análises foi necessário diluir as amostras para que os valores pudessem se ajustar às curvas. Os eventuais fatores de diluição foram considerados nos cálculos. A eficiência de remoção do nitrato e de outros parâmetros foi calculada utilizando-se a Equação 10.

$$E = \left(\frac{P_i - P_f}{P_i} \right) \times 100 \quad (10)$$

Em que:

E = Eficiência de remoção (%);

P_i = Valor do parâmetro antes do tratamento;

P_f = Valor do parâmetro após o tratamento.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ELETROCOAGULAÇÃO EM SOLUÇÕES AQUOSAS SINTÉTICAS DE NITRATO

Os experimentos de eletrocoagulação para remoção de nitrato foram conduzidos utilizando-se cátodos e ânodos de alumínio e variando-se os valores do pH, do tempo de processo e da condutividade elétrica.

Na Tabela 5 estão dispostos os fatores e os níveis utilizados no processo de eletrocoagulação e a resposta analítica obtida no planejamento fatorial Box-Behnken, em cada um dos 15 experimentos realizados.

Tabela 5 – Fatores, níveis e resposta do planejamento fatorial Box-Behnken empregados nos ensaios de eletrocoagulação com soluções aquosas sintéticas

Experimentos	Fatores						Resposta
	Condutividade elétrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$)		Tempo (min)		pH		% Eficiência de remoção de nitrato
	Nível	Valor	Nível	Valor	Nível	Valor	
1	-	400	-	30	0	7,5	16,96
2	+	1200	-	30	0	7,5	40,13
3	-	400	+	90	0	7,5	35,04
4	+	1200	+	90	0	7,5	60,84
5	-	400	0	60	-	6	26,39
6	+	1200	0	60	-	6	39,43
7	-	400	0	60	+	9	16,34
8	+	1200	0	60	+	9	33,05
9	0	800	-	30	-	6	13,92
10	0	800	+	90	-	6	38,03
11	0	800	-	30	+	9	34,10
12	0	800	+	90	+	9	64,08
13	0	800	0	60	0	7,5	20,56
14	0	800	0	60	0	7,5	25,85
15	0	800	0	60	0	7,5	24,29

Fonte: autora (2018).

A resposta do planejamento fatorial foi obtida em termos de eficiência de remoção de nitrato, em %. Constatou-se que o processo de eletrocoagulação foi capaz de remover o íon nitrato em todos os experimentos, com mínima remoção de 13,92% (experimento 9) e máxima de 64,08% (experimento 12).

Pessoa e Nunes (2008) avaliaram o processo de eletrocoagulação aplicado à remoção de nitrato de uma solução aquosa sintética utilizando eletrodos de alumínio espaçados em 1,1 cm e arranjos de maneira monopolar com conexão em paralelo, em que se obteve uma remoção de 25% para o valor de pH 9,0, tempo de 30 min e condutividade elétrica de 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$. O experimento da Tabela 5 que combinou os mesmos níveis de pH e de tempo foi o ensaio 11, diferindo apenas no valor da condutividade elétrica, que foi igual a 800 $\mu\text{S}/\text{cm}$. A remoção de nitrato obtida foi de 34,10%, ou seja, superior a observada por Pessoa e Nunes (2008). Entretanto, é válido ressaltar que além da condutividade elétrica, também houve divergência de outros fatores, como as condições do aparato experimental, já que o arranjo utilizado nos experimentos da Tabela 5 foi bipolar com conexão em série e o espaçamento entre os eletrodos foi de 1,4 cm.

Vasudevan *et al.* (2010) estudaram o processo de eletrocoagulação para remoção de nitrato de soluções aquosas sintéticas utilizando cátodos e ânodos de Mg (magnésio) e conduziram os experimentos em função do pH e da densidade de corrente, em que a máxima remoção de nitrato obtida foi de 95,8% com densidade de corrente igual a 0,25 $\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$ e pH igual a 7.

Huang *et al.* (2013) investigaram a remoção de nitrato de soluções aquosas sintéticas pelo processo de eletrocoagulação utilizando cátodos de Cu-Zn (liga de cobre e zinco) e ânodos de Ti/IrO₂-Pt (liga de titânio, óxido de irídio e platina) e obtiveram a remoção de 84,48% em 100 min de processo e densidade de corrente de 30 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Em geral, os experimentos reportados na literatura que obtiveram valores de remoção de nitrato mais elevados em menores valores de tempo de processo são aqueles conduzidos com maiores valores de corrente elétrica, por meio da utilização de fontes de tensão que fornecem maiores valores de DDP.

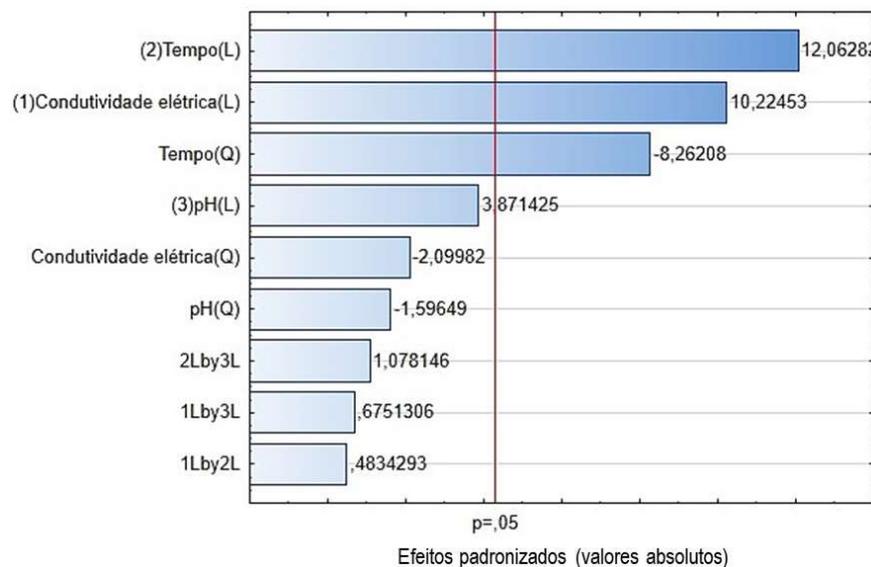
As soluções aquosas sintéticas submetidas ao processo de eletrocoagulação nos experimentos 1 a 15 (Tabela 5) apresentavam concentração inicial de nitrato igual a 20 $\text{mg N-NO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$. Dessa maneira, para diminuir ao VMP (10 $\text{mg N-NO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$) estabelecido pela Portaria de Consolidação MS nº 5/2017 era necessária uma remoção mínima de 50%. Assim, apenas dois experimentos alcançaram essa condição, onde foram obtidos valores de remoção de nitrato iguais a 60,84% e 64,08%, nos ensaios 4 e 12, respectivamente. Entretanto, realizou-se um estudo de otimização do processo, apresentado nas seções seguintes, onde foram definidas as faixas ótimas operacionais dos fatores e proposto um modelo matemático validado experimentalmente para a resposta remoção de nitrato.

5.1.1 Determinação dos efeitos dos fatores sobre a resposta

Para verificar a influência das variáveis independentes sobre a resposta remoção de nitrato utilizou-se o gráfico de Pareto. De acordo com Lucena (2014), esse gráfico mostra os efeitos significativos para o processo estudado, classifica-os como positivos ou negativos e avalia o efeito das variáveis e das interações entre elas na resposta de estudo.

O gráfico de Pareto do processo de eletrocoagulação para remoção de nitrato está apresentado na Figura 7, para um nível de confiança de 95%. Na interpretação do gráfico de Pareto consideram-se significativas as variáveis e as interações (representadas pelas barras) que atingem o nível de significância $p = 0,05$.

Figura 7 – Gráfico de Pareto do processo de eletrocoagulação para remoção de nitrato de soluções aquosas sintéticas



Fonte: autora (2018).

Para o nível de significância $p = 0,05$ observou-se que apenas os fatores tempo (componentes linear e quadrática) e condutividade elétrica (componente linear) demonstraram significância estatística para a resposta. Todavia, a variável independente pH (componentes linear e quadrática), a componente quadrática da condutividade elétrica e as interações lineares entre os fatores não apresentaram influência significativa.

No processo, destacaram-se como maiores influenciadores da resposta as componentes lineares do tempo e da condutividade elétrica, respectivamente. Ambos os fatores apresentaram efeito positivo, ou seja, aumentando-se seus valores dentro das faixas estudadas,

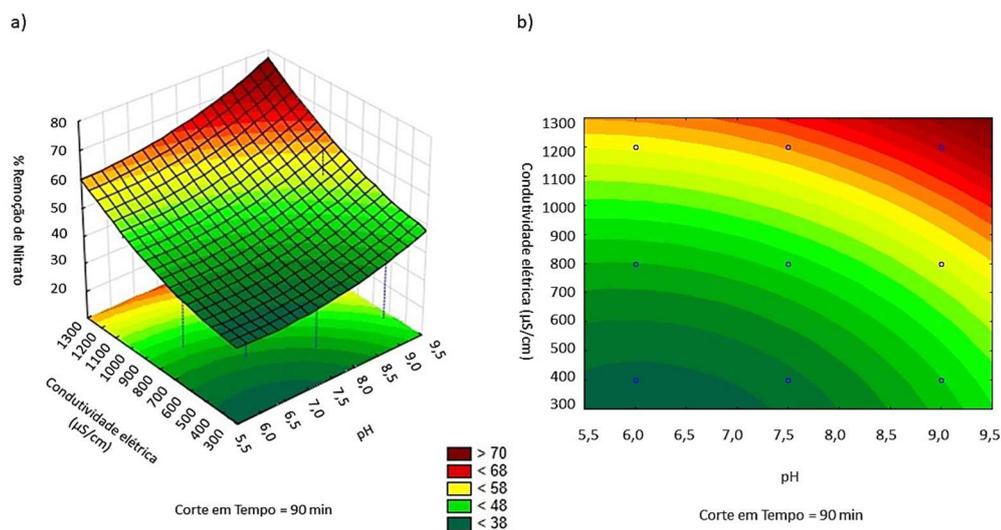
a resposta atingiu valores mais satisfatórios. Em outras palavras, níveis mais elevados de tempo e de condutividade elétrica proporcionaram maiores valores de remoção de nitrato, conforme observou-se nos experimentos 4 e 12 (Tabela 5), nos quais foram obtidas as respostas de 60,84% e de 64,08%, respectivamente.

5.1.2 Definição das faixas ótimas operacionais das variáveis independentes

A fim de verificar os níveis dos fatores que produziram a melhor resposta para a remoção de nitrato pelo processo de EC foram elaborados os gráficos de superfície de resposta e de contorno para tornar-se possível a visualização da região ótima definida pelas variáveis independentes. Os gráficos das superfícies de resposta e de contorno estão ilustrados nas Figuras 8 a 10.

Na Figura 8 as variáveis independentes pH e condutividade elétrica foram confrontadas com a região ótima para a resposta remoção de nitrato. Para isso, fixou-se o fator tempo em seu nível superior (90 min).

Figura 8 – Remoção de nitrato (%) x pH x condutividade elétrica: a) Superfície de resposta; b) Superfície de contorno.

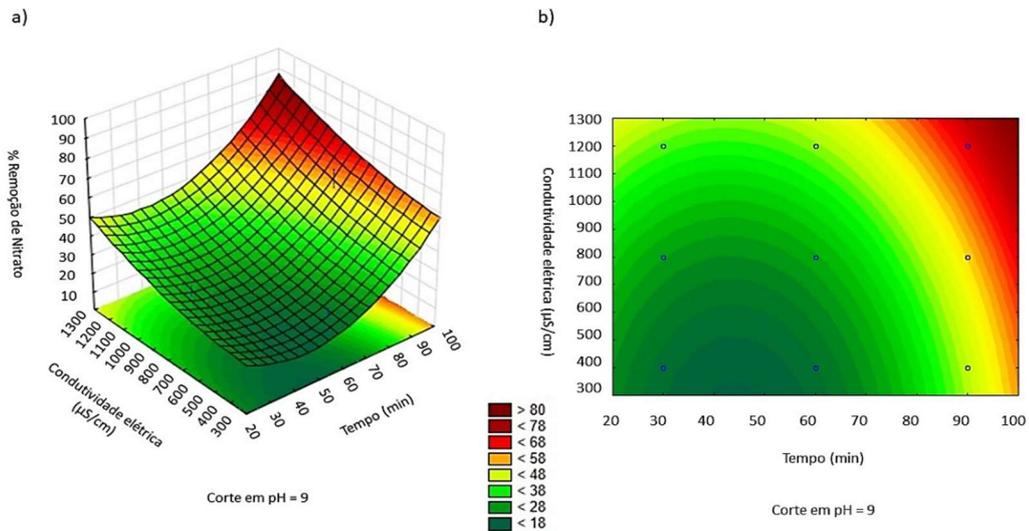


Fonte: autora (2018).

Nos gráficos de superfície de resposta e de contorno exibidos na Figura 9, a variável independente pH teve seu valor fixado em seu nível superior (9), sendo os fatores tempo e

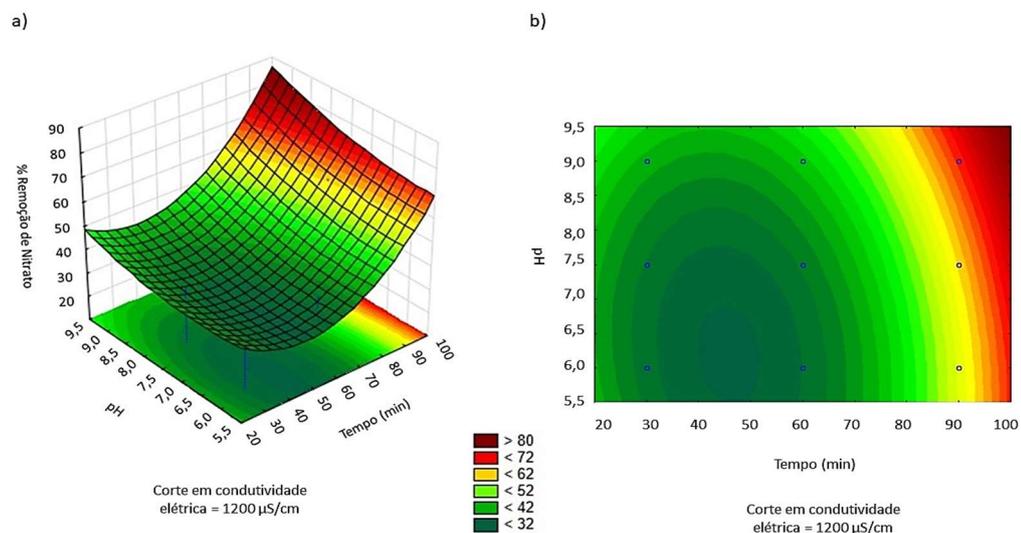
condutividade elétrica confrontados para a definição da região ótima. A Figura 10 mostra a região ótima definida nas superfícies de resposta e de contorno pelos fatores tempo e pH, quando a condutividade elétrica teve seu nível fixado em 1200 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Figura 9 – Remoção de nitrato (%) x tempo x condutividade elétrica: a) Superfície de resposta; b) Superfície de contorno.



Fonte: autora (2018).

Figura 10 – Remoção de nitrato (%) x tempo x pH: a) Superfície de resposta; b) Superfície de contorno



Fonte: autora (2018).

Na Figura 8, os valores ótimos para remoção de nitrato foram norteados principalmente pelos elevados níveis de condutividade elétrica, em que o fator pH exibiu pouca influência sobre a resposta.

O mesmo comportamento foi mostrado na Figura 10, onde o fator tempo foi o principal responsável por definir a região ótima para a resposta, em que o aumento do tempo favoreceu, significativamente, a remoção de nitrato, sendo a resposta pouco influenciada pelo pH inicial da solução. Tais comportamentos corroboram com o mostrado no diagrama de Pareto (Figura 7), em que o fator pH não revelou influência estatisticamente significativa para a resposta.

Todavia, apesar de o pH, dentro da faixa estudada, não ter demonstrado influência estatisticamente significativa sobre a resposta, foi notório que seus níveis mais alcalinos promoveram um aumento na remoção de nitrato quando comparado com seus níveis mais ácidos, consoante visualizou-se nas extremidades superiores direitas das Figuras 8 e 10. Tal constatação pode ser comprovada pelos experimentos 10 e 12 (Tabela 5), que foram realizados sob as mesmas condições de condutividade elétrica e tempo, divergindo apenas nos níveis do fator pH (6 e 9, respectivamente), em que foram obtidos valores de remoção de nitrato iguais a 38,03% e 64,08%, respectivamente.

A predileção por condições alcalinas exibida pela resposta é aceitável e pode ser explicada pelas espécies de coagulantes formadas. De acordo com Nascimento (2018), na faixa de pH alcalino a reação de formação do hidróxido de alumínio insolúvel ocorre de maneira completa, conforme Equação 3 da seção 3.5.1. Logo, como o mecanismo primário responsável por remover o nitrato é a sua adsorção na superfície dos hidróxidos precipitados, espera-se que o hidróxido de alumínio formado em condições alcalinas exiba um potencial de adsorção maior, promovendo maiores valores de remoção de nitrato.

Li *et al.* (2010) estudaram a remoção de nitrato pelo processo de eletrocoagulação e constataram que o pH não foi um fator significativo para a resposta, pois os seus resultados foram similares para diferentes valores iniciais de pH (3, 5, 7, 9 e 11). Entretanto, os autores observaram que condições alcalinas favoreceram a remoção de nitrato, em que a mínima remoção foi obtida com pH 3,0 e a máxima com pH 11,0, em experimentos realizados sob as mesmas condições. Dessa forma, as influências do fator pH na remoção de nitrato pelo processo de EC observadas por Li *et al.* (2010) assemelharam-se com as descritas pelas superfícies de resposta e de contorno (Figuras 8 e 10) e pelo gráfico de Pareto (Figura 7).

Conforme mostrou-se nos gráficos de superfície de resposta e de contorno (Figuras 8 a 10), a remoção de nitrato foi intensificada à medida que os valores da condutividade elétrica

e do tempo se aproximaram dos seus níveis superiores. A Figura 9 evidenciou a influência da condutividade elétrica da solução e do tempo de processo na remoção de nitrato, em que o aumento simultâneo dos dois fatores acarretou na definição da região ótima para o processo, compactuando com o proposto no gráfico de Pareto (Figura 7).

A constatação de que níveis mais elevados do fator tempo promoveram maiores valores de remoção de nitrato e de maneira estatisticamente significativa é facilmente compreensível por dois prováveis motivos: ao passo que se estende o tempo de processo são formadas mais partículas de hidróxido de alumínio precipitado (nas quais o nitrato é adsorvido) e ocorrem mais reações catódicas de eletro-redução do nitrato.

A variável tempo influenciou de maneira análoga os experimentos de Govindan, Noel e Mohan (2015), que estudaram o efeito do tempo de eletrólise na remoção de nitrato pelo processo de eletrocoagulação com cátodos de ferro e ânodos de diferentes materiais (alumínio e ferro). Em ambas as combinações (Fe-Fe e Al-Fe) foram investigadas as remoções em 30, 60, 90, 120, 150 e 180 min de processo onde observou-se um efeito positivo do tempo sobre a remoção de nitrato, uma vez que o aumento do primeiro promoveu o aumento do segundo.

Reyter, Bélanger e Roué (2011) também monitoraram os valores de remoção de nitrato em função do tempo de eletrólise no processo de eletrocoagulação utilizando cátodos de Ni (níquel), Cu (cobre), $\text{Cu}_{90}\text{Ni}_{10}$ e $\text{Cu}_{70}\text{Ni}_{30}$ e observaram que, para os quatro tipos de cátodos, as maiores remoções de nitrato ocorreram com o tempo máximo de eletrólise (180 min). Indicando, mais uma vez, um efeito similar ao observado nas superfícies de resposta e de contorno (Figuras 9 e 10) e no gráfico de Pareto (Figura 7).

Li *et al.* (2010) adicionaram cloreto de sódio (NaCl) às soluções aquosas sintéticas de nitrato para aumentar a condutividade elétrica do meio e favorecer o transporte dos íons. Os autores constataram em seus experimentos que a condição ótima para remoção de nitrato pelo processo de eletrocoagulação foi definida pela presença de NaCl nas soluções, que promoveu maiores valores de condutividade elétrica.

Huang *et al.* (2013) também reportaram que a adição de NaCl ocasionou um efeito positivo na performance do sistema de eletrocoagulação para remover nitrato, em que a maior remoção obteve-se com a maior dosagem de NaCl às soluções. O efeito positivo ocasionado pelo aumento da condutividade elétrica, devido à adição de NaCl, também foi sugerido nas superfícies (Figuras 8 e 9) e no gráfico de Pareto (Figura 7).

5.1.3 Elaboração do modelo para a resposta em função das variáveis independentes

O modelo matemático polinomial de segunda ordem da eficiência de remoção de nitrato em função das variáveis independentes do processo, gerado pelo *software Statistica 12*, está mostrado na Equação 11.

$$Y(X) = 103,784349 - 0,019921 X_1 - 1,461939 X_2 - 15,774408 X_3 + 0,0000185906 X_1^2 + 0,013004 X_2^2 + 1,005110 X_3^2 + 0,0000548277 X_1X_2 + 0,00153139 X_1X_3 + 0,032607 X_2X_3 \quad (11)$$

Em que:

$Y(X)$ = Eficiência de remoção de nitrato (%);

X_1 = Condutividade elétrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$);

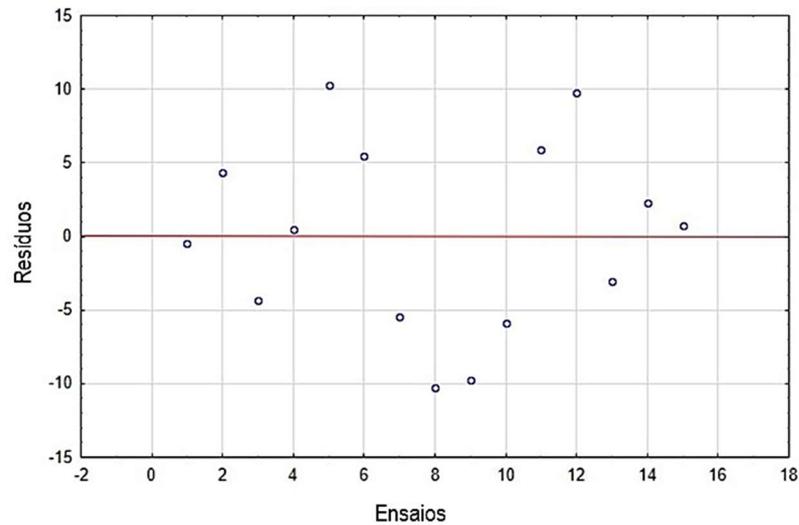
X_2 = Tempo (min)

X_3 = pH.

De acordo com Montgomery e Runger (2016), as duas maneiras amplamente utilizadas para estudar a adequação dos modelos de regressão são a análise residual e o coeficiente de determinação (R^2) do modelo.

O coeficiente de determinação do modelo, R^2 , teve seu valor igual a 0,8117. Logo, o modelo quadrático explicou 81,17 % da variação total das respostas. De acordo com Lucena *et al.* (2018), valores de R^2 acima de 75% indicam ajuste satisfatório. Quinino, Reis e Bessegato (2011) determinaram o valor mínimo de R^2 para os modelos serem considerados úteis, de acordo com o número de experimentos e de fatores utilizados, em que para 15 experimentos e 3 fatores o valor mínimo de R^2 deveria ser 0,4945 (49,45%). Dessa maneira, o valor de R^2 obtido indicou ajuste satisfatório, de acordo com Quinino, Reis e Bessegato (2011) e Lucena *et al.* (2018).

O padrão de comportamento exibido pelo gráfico resíduos *versus* ensaios (Figura 10) foi satisfatório, pois assemelhou-se com o padrão proposto por Montgomery e Runger (2016) para que os modelos sejam considerados adequados. A Figura 11 revelou, portanto, que os resíduos seguiram uma distribuição aleatória, indicando que o modelo apresentou ajuste adequado.

Figura 11 – Gráfico resíduos versus ensaios

Fonte: autora (2018).

5.1.3.1 Validação experimental do modelo

De acordo com as superfícies de resposta e de contorno (Figuras 8 a 10), as faixas ótimas operacionais contemplaram os níveis superiores dos três fatores. Dessa forma, optou-se por validar o modelo por meio de um experimento que combinou os valores máximos das três variáveis operacionais (já que o planejamento fatorial Box-Behnken não o fez), a fim de comparar o predito pelo modelo e o que se observou na prática. As condições do experimento de validação estão compiladas na Tabela 6.

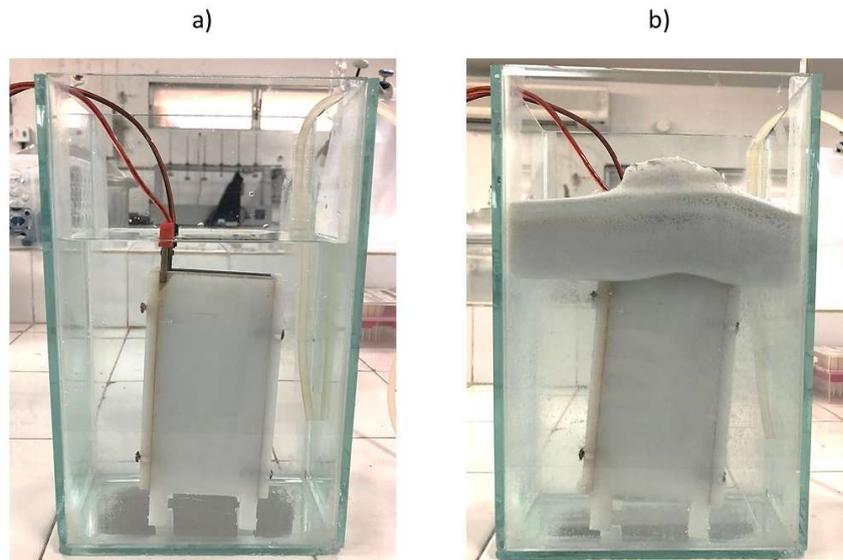
Tabela 6 – Condições do experimento de validação do modelo

Fator	Nível
Condutividade elétrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	1200
Tempo (min)	90
pH	9

Fonte: autora (2018).

A Figura 12 mostra o reator antes e depois do processo de eletrocoagulação, no experimento de validação do modelo.

Figura 12 – Experimento de validação do modelo: a) Reator antes do processo de eletrocoagulação; b) Reator depois do processo de eletrocoagulação.



Fonte: acervo da autora (2018).

O valor de remoção de nitrato predito pelo modelo, utilizando-se a Equação 11, e o observado no ensaio de validação estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 – Resposta experimental, resposta predita pelo modelo e coeficiente de variação

Resposta experimental (%)	Resposta teórica (%)	C_v (%)
65,25	68,72	2,6

Fonte: autora (2018).

O coeficiente de variação (C_v) entre a resposta experimental e a predita pelo modelo foi estimado em 2,6%. Lucena (2014) considera que valores de coeficiente de variação menores que 10% em experimentos de validação indicam alta precisão e confirmam que o modelo proposto é aplicável para fins preditivos.

5.2 ELETROCOAGULAÇÃO EM ÁGUA NATURAL SUBTERRÂNEA

5.2.1 Caracterização da amostra

A amostra de água natural subterrânea foi caracterizada de acordo com os métodos de análise descritos no Quadro 2 da seção 4.4. Os resultados da caracterização estão compilados na Tabela 8.

Tabela 8 – Caracterização da amostra de água natural subterrânea

Parâmetro	Resultado da caracterização	Padrão de potabilidade*
Alumínio (mg Al ³⁺ /L)	0,20	0,20
Amônia (mg NH ₃ /L)	0,19	1,50
Cloretos (mg Cl ⁻ /L)	40,00	250,00
Condutividade elétrica (µS/cm)	225,00	–
Nitrato (mg N-NO ₃ ⁻ /L)	11,77	10,00
Nitrito (mg N-NO ₂ ⁻ /L)	0,02	1,00
pH	3,85	6,00 – 9,50

Fonte: autora (2018).

* Anexos 7 e 10 do Anexo XX da Portaria de Consolidação MS nº 5/2017.

Os resultados da Tabela 8 mostraram que dentre os parâmetros analisados, os únicos que estavam em desacordo com o padrão de potabilidade estabelecido pela Portaria de Consolidação MS nº 5/2017 foram nitrato e pH.

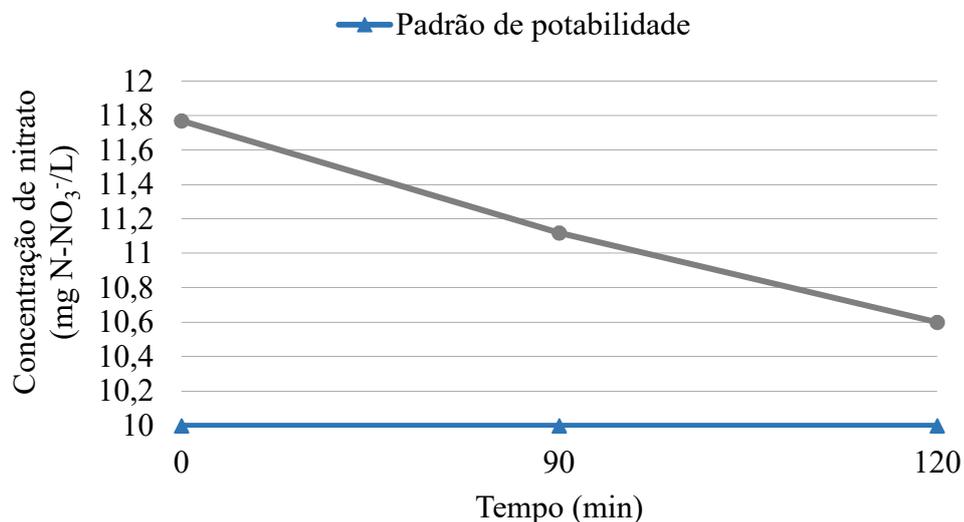
Os baixos valores de condutividade elétrica e de pH foram considerados desfavoráveis, pois dificultariam a aplicação do processo de eletrocoagulação, conforme observado no estudo com soluções aquosas sintéticas. Todavia, a baixa concentração de cloretos revelou-se positiva, pois possibilitou o aumento da condutividade elétrica da água por meio da adição de NaCl.

Visivelmente, a amostra de água natural subterrânea não apresentava cor, turbidez, partículas em suspensão e coloidais. A poluição solúvel presente na água na forma de nitrato revelou-se, portanto, como o seu principal problema, assim como o pH ácido.

5.2.2 Experimento sem correção da matriz natural

Uma amostra de água subterrânea sem alterações em sua matriz natural foi submetida a um ensaio de eletrocoagulação, em que o único fator controlado foi o tempo. Os resultados da concentração de nitrato em função do tempo de processo estão mostrados na Figura 13.

Figura 13 – Concentração de nitrato em função do tempo de processo de eletrocoagulação em água subterrânea sem correção da matriz natural (condições experimentais: pH = 3,85; condutividade elétrica = 225 $\mu\text{S/cm}$)



Fonte: autora (2018).

A Figura 13 mostrou a grande dificuldade em conduzir o processo de EC em baixos valores de pH e de condutividade elétrica. Em 90 min e 120 min de processo houve uma redução da concentração de nitrato de apenas 5,52% e de 9,94%, respectivamente, que demonstrou ser incapaz de enquadrar a água no padrão de potabilidade estabelecido pela Portaria de Consolidação MS nº 5/2017 (10 mg N-NO₃⁻.L⁻¹), em termos de nitrato, já que seus valores finais foram 11,12 e 10,60 mg N-NO₃⁻.L⁻¹, respectivamente.

Observou-se na prática a constatação realizada por Mollah *et al.* (2001), de que o processo de eletrocoagulação requer valores mais elevados de condutividade elétrica nas soluções que estão sendo tratadas. O baixo valor de condutividade elétrica da água natural (225 $\mu\text{S/cm}$) fez com que uma baixa corrente elétrica fosse desenvolvida no sistema (0,09 A), o que dificultou o transporte dos íons para formar as espécies de coagulantes, tornando mais lento o

seu processo de formação e, conseqüentemente, mais lenta a adsorção do nitrato na superfície dos hidróxidos precipitados. O pH ácido também dificultou a formação de espécies de coagulante eficazes, uma vez que o precipitado de hidróxido de alumínio insolúvel é formado em pH neutro a alcalino.

5.2.3 Experimentos com correção da matriz natural

O ponto (pH 9, tempo 90 min, condutividade elétrica 1200 $\mu\text{S}/\text{cm}$) da faixa ótima para remoção de nitrato obtido no estudo com soluções aquosas sintéticas foi aplicado em uma amostra de água natural subterrânea. As condições operacionais propostas foram capazes de reduzir a concentração de nitrato para um valor abaixo do VMP estabelecido pela Portaria de Consolidação MS nº 5/2017. Entretanto, a adição de NaCl na amostra para que fosse obtido o valor de 1200 $\mu\text{S}/\text{cm}$ para a condutividade elétrica acarretou em uma concentração de cloretos igual a 440 $\text{mg Cl}^-\cdot\text{L}^{-1}$, estando acima do padrão de potabilidade (250 $\text{mg Cl}^-\cdot\text{L}^{-1}$) estabelecido pela Portaria de Consolidação MS nº 5/2017, inviabilizando a água para consumo humano.

Dessa forma, a fim de solucionar as limitações presentes na água natural (baixos valores de pH e de condutividade elétrica) sem acarretar em problemas secundários, optou-se por aplicar um conjunto de experimentos que corrigiu o pH inicial da água fixando-o no valor de 7,5 em todos os experimentos. No tocante à condutividade elétrica, foi possível aumentar seu valor por meio da fortificação da amostra sem que fosse ultrapassado o VMP de cloretos, conforme descrito na seção 4.3.3. A Tabela 9 mostra os resultados do planejamento fatorial 2^2 que teve tempo e cloretos como fatores e a remoção de nitrato como resposta analítica.

Tabela 9 – Fatores, níveis e resposta do planejamento fatorial 2^2 empregados nos ensaios de eletrocoagulação com água natural subterrânea

Experimentos	Fatores				Resposta
	Tempo (min)		Cloretos (mg Cl/L)		% Eficiência de remoção de nitrato
	Nível	Valor	Nível	Valor	
1	-	60	-	40	22,00
2	+	120	-	40	33,81
3	-	60	+	250	24,47
4	+	120	+	250	46,64
5	0	90	0	145	23,87
6	0	90	0	145	23,45

Fonte: autora (2018).

Nos experimentos 1 e 2 da Tabela 9 a água natural teve a sua concentração natural de cloretos preservada ($40 \text{ mg Cl}^- \cdot \text{L}^{-1}$), tendo sido submetida apenas à correção do pH. A adição de NaOH, além de modificar o valor do pH de 3,85 para 7,5, também provocou o aumento da condutividade elétrica da água de 225 para $320 \mu\text{S/cm}$, já que foram adicionados íons OH^- ao meio. Nos ensaios 1 e 2, a corrente elétrica desenvolvida no sistema foi de 0,11 A que, apesar de ter sido discretamente maior que a reportada na seção 5.2.2, foi capaz de promover uma remoção de nitrato de 22% em 60 min de tratamento, modificando seu valor de $11,77 \text{ mg N-NO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$ para $9,18 \text{ mg N-NO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$. Em 120 min de processo, obteve-se a remoção de 33,81% que proporcionou uma concentração final de $7,79 \text{ mg N-NO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$.

Para a realização dos experimentos 3 e 4 da Tabela 9, além da correção do pH para o valor de 7,5 também houve a fortificação da água com cloretos para o valor de $250 \text{ mg Cl}^- \cdot \text{L}^{-1}$ por meio da adição de NaCl, que resultou em uma condutividade elétrica de $852 \mu\text{S/cm}$ e uma corrente elétrica de 0,37 A. Em 60 e 120 min de processo os valores de remoção de nitrato pelo processo de eletrocoagulação foram de 24,47% e 46,64%, com concentrações finais de 8,89 e $6,28 \text{ mg N-NO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$, respectivamente.

As condições experimentais dos ensaios 1, 2, 3 e 4 foram capazes, portanto, de enquadrar o parâmetro nitrato em valores abaixo do VMP estabelecido pela Portaria de Consolidação MS nº 5/2017.

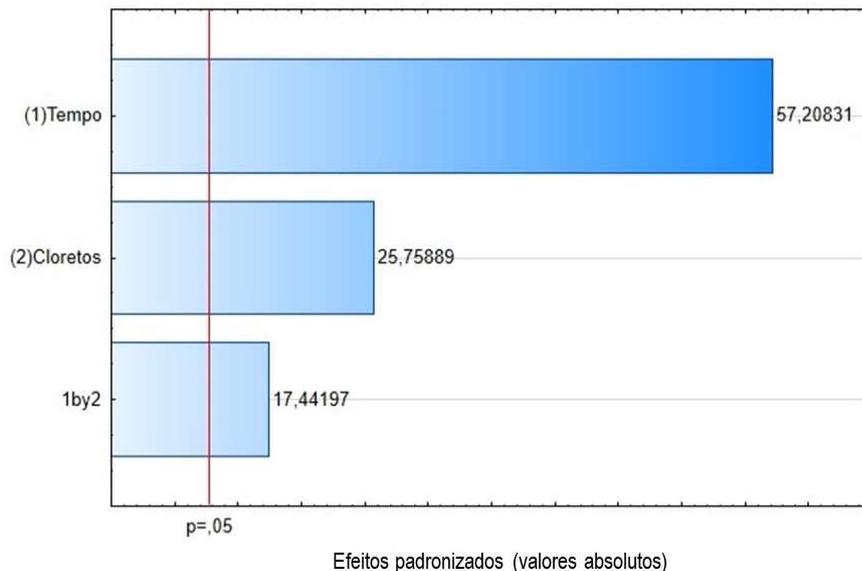
A equação do modelo resultante do estudo com soluções sintéticas (Equação 11 da seção 5.1.3), que determina a remoção de nitrato em função das variáveis tempo, pH e condutividade elétrica, pôde ser aplicada ao experimento 3 da Tabela 9, uma vez que as condições experimentais dos três fatores (tempo 60 min, pH 7,5 e condutividade elétrica $852 \mu\text{S/cm}$) coincidiram com os intervalos operacionais estudados na seção 5.1. De acordo com Barros Neto, Scarminio e Bruns (2001) e com Montgomery e Runger (2016) as previsões realizadas pelos modelos são consideradas confiáveis apenas dentro da região estudada.

A remoção de nitrato obtida no experimento 3 da Tabela 9 foi 24,47% e a predita pelo modelo (Equação 11 da seção 5.1.3) utilizando-se os mesmos níveis foi 24,89%, demonstrando grande semelhança. No entanto, isso não necessariamente significa que o modelo é aplicável em todos os casos para a remoção de nitrato da água natural, uma vez que a matriz aplicada aos experimentos da seção 5.1 continha apenas o íon nitrato e o cloreto de sódio, já a matriz natural, por apresentar diversos constituintes revela-se mais complexa, o que pode interferir na eficiência do processo.

Observou-se na Tabela 9 que para a mesma concentração de cloretos o aumento do tempo apresentou um efeito positivo para a resposta remoção de nitrato. Comportamento

análogo foi apresentado quando a concentração de cloretos foi aumentada e considerado o mesmo tempo de processo. Visualmente, os efeitos positivos dos fatores tempo e cloretos sobre a resposta remoção de nitrato podem ser observados no gráfico de Pareto (Figura 14).

Figura 14 – Gráfico de Pareto do processo de eletrocoagulação para remoção de nitrato de água natural subterrânea



Fonte: autora (2018).

A Figura 14 mostrou que para o nível de significância $p = 0,05$ os fatores tempo, cloretos e a interação entre os dois foram estatisticamente significativos para a resposta remoção de nitrato. O fator tempo demonstrou maior influência sobre a resposta que o fator cloretos. Tal constatação comprovou-se quando foram comparados os resultados dos experimentos em que manteve-se a mesma concentração de cloretos e aumentou-se o tempo, que foram os de número 1 e 2 (22,00% e 33,81%) e 3 e 4 (24,47% e 46,64%). Assim como nos experimentos 1 e 3 (22,00% e 24,47%) e 2 e 4 (33,81% e 46,64%), em que se manteve o mesmo tempo e aumentou-se a concentração de cloretos.

O NaCl, via de regra, quando dosado nas soluções torna o meio mais dinâmico por meio do aumento da corrente elétrica do sistema, ou seja, o transporte dos íons é facilitado e o processo torna-se mais rápido.

Li *et al.* (2009a) estudaram a performance da redução de nitrato pelo processo de eletrocoagulação utilizando três tipos de cátodos (Fe, Cu e Ti), diferentes dosagens de NaCl (0,3 e 0,5 g.L⁻¹) e tempo de processo (30, 60, 90, 120, 150 e 180 min). O efeito do tempo sobre

a resposta foi positivo uma vez que para os diferentes tipos de cátodos e dosagens de NaCl a remoção de nitrato aumentou com o decorrer do tempo. Nos experimentos de Li *et al.* (2009a) concluiu-se que na presença de 0,5 g.L⁻¹ NaCl foi obtida a condição apropriada para promover tanto a redução catódica do nitrato quanto a oxidação anódica da amônia e do nitrito, para todos os tipos de cátodos.

Nos experimentos 3 e 4 da Tabela 9, a concentração de cloretos de 250 mg.L⁻¹ Cl⁻ equivaleu a 0,4 g.L⁻¹ NaCl que proporcionou em 60 e 120 min de processo valores de remoção de nitrato de 24,47% e 46,64%, respectivamente, utilizando-se cátodos e ânodos de Al (alumínio). Esses resultados foram superiores aos obtidos por Li *et al.* (2009a) utilizando-se 0,5 g.L⁻¹ NaCl nos experimentos com cátodos de Cu (cobre) (≈22% e ≈40%) e de Ti (titânio) (≈5% e ≈10%), considerando-se 60 e 120 min de tratamento, respectivamente, e inferiores aos alcançados utilizando-se cátodos de Fe (ferro) (≈50 % e ≈75 %).

5.2.4 Caracterização das amostras pós tratamento por eletrocoagulação

Os ensaios 2 e 4 (Tabela 9 da seção 5.2.3) obtiveram, respectivamente, os melhores valores de remoção de nitrato sem e com fortificação com cloretos e, por isso, tiveram suas amostras caracterizadas após a eletrocoagulação (Tabela 10).

Tabela 10 – Caracterização pós tratamento por eletrocoagulação das amostras dos experimentos 2 e 4

Parâmetro	Resultado da caracterização – Ensaio 2	Resultado da caracterização – Ensaio 4	Padrão de potabilidade*
Alumínio (mg Al ³⁺ /L)	1,25	6,67	0,20
Amônia (mg NH ₃ /L)	3,58	5,93	1,50
Cloretos (mg Cl ⁻ /L)	40,00	250,00	250,00
Condutividade elétrica (μS/cm)	288,00	830,00	–
Nitrato (mg N-NO ₃ ⁻ /L)	7,79	6,28	10,00
Nitrito (mg N-NO ₂ ⁻ /L)	0,33	0,23	1,00
pH	8,92	9,15	6,00 – 9,50

Fonte: autora (2018)

* Anexos 7 e 10 do Anexo XX da Portaria de Consolidação MS nº 5/2017.

Os resultados apresentados na Tabela 10 mostraram que a eletrocoagulação com cátodos e ânodos de alumínio foi uma tecnologia efetiva para a remoção do íon nitrato presente em água natural subterrânea. Após o processo de EC, o valor do nitrato presente na água tornou-se menor que o VMP estabelecido pela Portaria de Consolidação MS nº 5/2017.

Nos dois experimentos, os valores finais de concentração de cloretos mantiveram-se iguais aos iniciais e a condutividade elétrica da água diminuiu após o tratamento, provavelmente devido à adsorção dos íons nitrato na superfície dos hidróxidos de alumínio precipitados.

O pH da água tornou-se mais alcalino nos dois experimentos, sendo esse aumento esperado já que a redução catódica do nitrato e a eletrólise da água são reações que resultam na geração de íons OH^- na solução, de acordo com Talhi, Monette e Azzouz (2011).

Ao término dos experimentos a concentração de nitrito nas soluções aumentou. Contudo, esse incremento não ultrapassou o VMP estabelecido pela Portaria de Consolidação MS nº 5/2017. Li *et al.* (2010) observaram comportamento análogo em seus experimentos e afirmaram que a presença de baixas concentrações de nitrito provou que ele é um produto intermediário do processo e que provavelmente seria reduzido a gás nitrogênio ou amônia ou oxidado a nitrato novamente no ânodo.

Os resultados da Tabela 10 mostraram que a remoção do nitrato por eletrocoagulação provocou um aumento significativo dos valores dos parâmetros alumínio e amônia para além dos seus respectivos padrões de potabilidade.

Os valores da concentração de alumínio após o processo de eletrocoagulação nos ensaios 2 e 4 (Tabela 10) gerados em 60 e 120 min de processo foram 1,25 e 6,67 $\text{mg Al}^+ \cdot \text{L}^{-1}$, respectivamente, sendo considerados bastante elevados quando comparados ao VMP (0,2 $\text{mg Al}^+ \cdot \text{L}^{-1}$) pela Portaria de Consolidação MS nº 5/2017. A concentração de alumínio aumentou devido à oxidação do ânodo que liberou íons Al^{3+} para o meio.

Nascimento (2018) verificou a presença de alumínio residual após todos os seus ensaios de eletrocoagulação para clarificar a água, tendo sido obtido o valor máximo de 4,0 $\text{mg Al}^+ \cdot \text{L}^{-1}$, correspondente a apenas 10 min de processo. A hipótese adotada por Nascimento (2018) para justificar a elevada geração de alumínio foi a de que a disposição dos eletrodos não estaria proporcionando o contato do íon Al^{3+} (produzido no ânodo) com o íon OH^- (produzido no cátodo) de forma eficiente. Além disso, não estariam sendo produzidas bolhas suficientes em toda a área do reator para transportar o hidróxido de alumínio formado até a superfície, ocasionando uma concentração no meio do reator e aumentando o alumínio residual no sistema.

As hipóteses reportadas por Nascimento (2018) para a geração de alumínio residual na água podem ser consideradas válidas para o presente trabalho, uma vez que as dimensões das placas de alumínio utilizadas nos ensaios (Tabela 10) foram bem menores que as dimensões do reator e, por isso, ele não teve sua área inteiramente ocupada pelas placas.

5.2.5 Análise da geração de amônia

A geração do subproduto indesejável amônia, amplamente reportada na literatura, foi observada nos experimentos 2 e 4 (Tabela 10 da seção 5.2.4), em que seus valores finais (3,58 e 5,93 mg NH₃.L⁻¹) estavam acima do padrão de potabilidade estabelecido pela Portaria de Consolidação MS nº 5/2017 (1,5 mg NH₃.L⁻¹).

Vasudevan *et al.* (2010) em seus experimentos com cátodos e ânodos de magnésio não identificaram amônia na água tratada. Dortsiou e Kyriacou (2009) estudaram a redução eletroquímica do nitrato utilizando cátodos de bismuto e, apesar da alta seletividade do material para a produção de gás nitrogênio, a amônia foi um subproduto do tratamento.

A produção de amônia no decorrer do processo de EC foi monitorada nos experimentos de Lacasa *et al.* (2011), tendo sido detectada a presença de pequenas concentrações ao longo dos ensaios utilizando eletrodos de alumínio. Entretanto, toda a amônia produzida foi adsorvida na superfície dos hidróxidos metálicos, estando completamente ausente na água tratada. Para obter tal condição satisfatória, foram aplicados diferentes valores de densidade de corrente e controlado o tempo de processo de 0 a 4000 min, em que observou-se que elevados valores de densidade de corrente e de tempo de processo favoreceram a remoção da amônia por adsorção.

Huang *et al.* (2013) utilizaram cátodos de Cu-Zn (liga de cobre e zinco) e ânodos de Ti/IrO₂-Pt (liga de titânio, óxido de irídio e platina) e estudaram a redução do nitrato e a formação de seus subprodutos em diferentes valores de densidade de corrente (5, 10, 20 e 30 mA.cm⁻²) e constataram que apenas com a utilização do seu menor valor (5 mA.cm⁻²) ocorreu a geração de amônia residual (1,52 mg NH₃.L⁻¹), considerando 100 min de processo. Su *et al.* (2016) verificaram ser possível manipular o subproduto da redução do nitrato controlando-se a DDP aplicada e o material do eletrodo.

Dessa forma, amparando-se nos resultados dos estudos de Huang *et al.* (2013), de Lacasa *et al.* (2011) e de Su *et al.* (2016) pode inferir-se que a geração de amônia residual no presente trabalho provavelmente foi motivada pela baixa DDP aplicada ao sistema de EC, que

resultou em baixos valores de corrente elétrica e, conseqüentemente, em baixos valores de densidade de corrente que foram iguais a $1,35 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ e $4,55 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ nos ensaios 2 e 4, respectivamente, que tornaram mais lento o processo de adsorção da amônia no hidróxido de alumínio e a sua oxidação para gás nitrogênio. Ademais, a formação de amônia residual pode ser um indício da baixa seletividade do cátodo de alumínio para reduzir o nitrato diretamente para gás nitrogênio, considerando as condições operacionais estudadas.

A presença de amônia na água tratada dos experimentos 2 e 4 (Tabela 10 da seção 5.2.4) também pode ser atribuída, de acordo com Li *et al.* (2009b) e Reyter, Bélanger e Roué (2011), à insuficiente quantidade de ácido hipoclorito formado durante a eletrólise, uma vez que o ácido hipoclorito é capaz de oxidar a amônia. De acordo com Reyter, Bélanger e Roué (2011), o íon Cl^- é oxidado no ânodo formando Cl_2 que imediatamente reage com a água e forma o ácido hipoclorito (HClO). Em meio alcalino, o HClO reage com a amônia, oxidando-a, e produz gás nitrogênio.

Dessa forma, sugere-se que se houvesse uma concentração maior do íon cloreto na água a ser tratada nos experimentos 2 e 4 da Tabela 10 da seção 5.2.4 uma maior quantidade de ácido hipoclorito teria sido formada e, conseqüentemente, a amônia teria sido oxidada. Entretanto, nesse trabalho priorizou-se limitar a concentração de cloretos de acordo com o padrão de potabilidade.

5.2.6 Filtração das amostras em coluna de carvão ativado

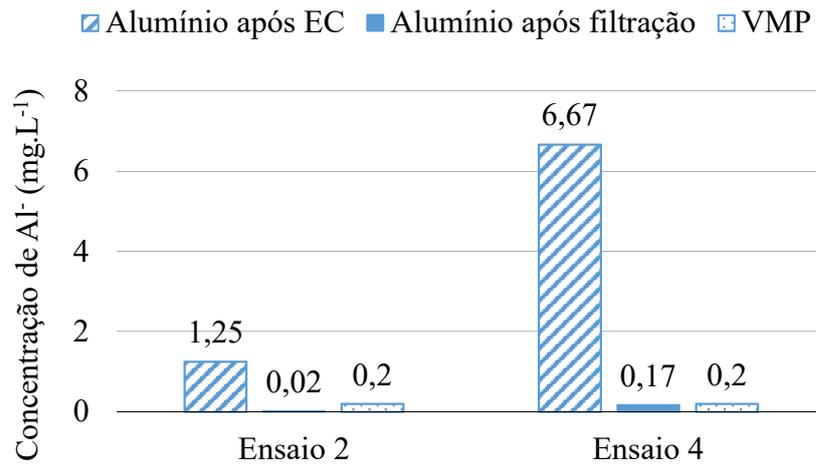
De acordo com os resultados apresentados na seção 5.2.4 constatou-se que apesar do processo de eletrocoagulação ter sido eficaz na remoção de nitrato para valores abaixo do VMP pela Portaria de Consolidação MS nº 5/2017, houve a geração de poluição secundária nas formas de alumínio e amônia residuais.

Dessa forma, demonstrou-se necessário a aplicação de um pós tratamento para que a água pudesse ser destinada para fins potáveis. Decidiu-se, portanto, filtrar a água proveniente do processo de eletrocoagulação em uma coluna de carvão ativo granulado (1-2 mm), uma vez que a literatura reportou sua eficiência na adsorção tanto de amônia (KEHL, 2015) quanto de alumínio (OLIVEIRA; BARROS; FRANCO JÚNIOR, 2014). A filtração ocorreu em meio granular por gravidade, com escoamento descendente e com vazão fixada em $0,6 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

A fim de remover o alumínio para valores abaixo do padrão de potabilidade estabelecido pela Portaria de Consolidação MS nº 5/2017, as amostras provenientes dos ensaios

2 e 4 (Tabela 10 da seção 5.2.4) foram filtradas duas e três vezes, respectivamente. Os valores de remoção de alumínio foram de 98,4% e 97,45% nos ensaios 2 e 4, respectivamente. A Figura 15 mostra os valores da concentração de alumínio após a EC e após a filtração da água na coluna de carvão ativado.

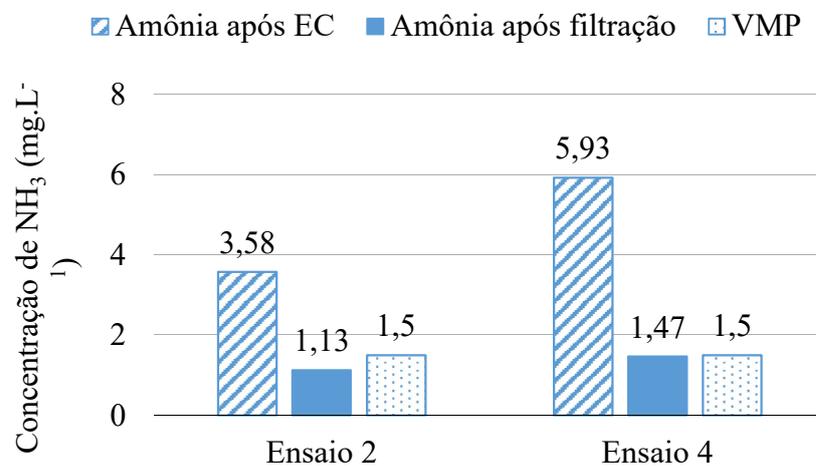
Figura 15 – Valores de alumínio após a eletrocoagulação e após a filtração



Fonte: autora (2018).

No tocante à amônia, foram obtidos valores de remoção iguais a 68,43% e 75,21% nos ensaios 2 e 4, respectivamente. Nos dois experimentos, para a concentração de amônia tornar-se abaixo do VMP pela Portaria de Consolidação MS nº 5/2017 foi necessário filtrar as amostras duas vezes. Os valores da amônia estão mostrados na Figura 16.

Figura 16 – Valores de amônia após a eletrocoagulação e após a filtração



Fonte: autora (2018).

5.2.7 Análise quanto ao consumo de energia elétrica e custo operacional elétrico

Os experimentos da Tabela 9 (seção 5.2.3) foram submetidos a uma análise quanto ao consumo de energia elétrica (Equação 6 da seção 3.5.3.1.1) e ao custo operacional elétrico (Equação 7 da seção 3.5.3.1.1). Nos cálculos, o valor da DDP foi o mesmo para todos os experimentos (12V), assim como o volume de água tratada ($0,0025 \text{ m}^3$). Os valores da corrente elétrica foram 0,11 A (experimentos 1 e 2), 0,37 A (experimentos 3 e 4) e 0,25 A (experimentos 5 e 6). O tempo de tratamento foi de 1 h (experimentos 1 e 3), 2 h (experimentos 2 e 4) e 1,5 h (experimentos 5 e 6). Os resultados dessa análise estão compilados na Tabela 11.

Tabela 11 – Consumo de energia elétrica e custo operacional elétrico

Experimentos	Consumo de energia elétrica (KWh/m ³)	Tarifa (R\$/kWh) *	Custo operacional elétrico (R\$/m ³)
1	0,53	0,4946	0,26
2	1,06	0,4946	0,52
3	1,78	0,4946	0,88
4	3,55	0,4946	1,76
5	1,80	0,4946	0,89
6	1,80	0,4946	0,89

Fonte: autora (2018)

* Tarifa B3 (comercial, serviços, industrial, poderes públicos) – Energisa Paraíba (2018).

O maior consumo de energia elétrica correspondeu a $3,55 \text{ KWh.m}^{-3}$, no ensaio 4, onde foi obtida a maior remoção de nitrato, com custo operacional elétrico correspondente a $1,76 \text{ R}\$.m^{-3}$. O valor do consumo de energia elétrica obtido no experimento de Vasudevan *et al.* (2010), na condição ótima, foi de $2,34 \text{ KWh.m}^{-3}$. Pessoa e Nunes (2008) reportaram que para o resultado de melhor remoção de nitrato o consumo energético foi de $13,74 \text{ KWh.m}^{-3}$ e o custo operacional foi de $3,14 \text{ R}\$.m^{-3}$.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O estudo das variáveis interferentes no processo de eletrocoagulação para remoção de nitrato de soluções aquosas sintéticas demonstrou a influência estatisticamente significativa e positiva dos fatores tempo e condutividade elétrica na resposta. O planejamento fatorial do tipo Delineamento Box-Behnken (DBB), associado à Metodologia de Superfície de Resposta (MSR), possibilitou a otimização do processo por meio da geração de um modelo preditivo da remoção de nitrato em função das variáveis tempo, pH e condutividade elétrica. Ademais, foram definidas as faixas ótimas operacionais que, por sua vez, corresponderam aos níveis mais elevados das três variáveis.

A maior eficiência de remoção de nitrato alcançada no estudo com soluções aquosas sintéticas correspondeu a 65,25% que foi obtida com as condições experimentais de pH 9, tempo 90 min e condutividade elétrica 1200 $\mu\text{S}/\text{cm}$, definidas pela faixa ótima. A condição otimizada do processo de eletrocoagulação foi capaz de remover o nitrato das soluções sintéticas para um valor abaixo do padrão de potabilidade exigido pela legislação, podendo-se concluir, portanto, que o processo foi eficaz para a finalidade proposta.

A matriz da água natural subterrânea, por apresentar pH acentuadamente ácido e reduzida concentração de cloretos, não possibilitou o atendimento ao padrão de potabilidade do parâmetro nitrato em 120 min de processo de eletrocoagulação, em que se obteve uma remoção de apenas 9,94%. Dessa forma, notou-se que a amostra real apresentou tendência semelhante à da amostra sintética, no que diz respeito aos níveis dos fatores capazes de potencializar a resposta.

Todos os experimentos de eletrocoagulação realizados com alterações na matriz natural resultaram em valores finais de concentração de nitrato inferiores ao padrão de potabilidade estabelecido pelo Anexo XX da Portaria de Consolidação MS nº5/2017. Os fatores tempo e cloretos foram significativos estatisticamente para a resposta e apresentaram efeito positivo, entretanto o tempo foi o maior influenciador do processo, o que se considerou satisfatório pois a adição de cloretos apresenta a desvantagem de alterar o sabor da água.

Em suma, concluiu-se que a eletrocoagulação com cátodos e ânodos de alumínio, nas condições operacionais utilizadas no trabalho, pode ser considerada um processo eficaz na remoção de nitrato da água quando utilizados maiores valores de condutividade elétrica, de pH, de tempo de processo e de concentração de cloretos. Como a maioria das tecnologias, apresentou limitações que foram representadas pela geração dos subprodutos indesejáveis alumínio e amônia. No entanto, as limitações foram superadas por meio da filtração das

amostras após a eletrocoagulação, de modo que ao término do tratamento em série foi possível fornecer-se uma água potável no que diz respeito aos parâmetros analisados nesse trabalho.

Para trabalhos futuros, recomenda-se:

- Utilizar fontes de tensão capazes de fornecer maiores valores de DDP;
- Estudar a eficiência do processo com os eletrodos conectados em paralelo;
- Inserir a geração de amônia como variável resposta nos planejamentos fatoriais; e
- Utilizar cátodos de diferentes materiais e investigar suas seletividades para a produção de subprodutos indesejáveis.

REFERÊNCIAS

ALEXANDRE, J. E. C. **Estudo da tecnologia de eletrocoagulação aplicada ao tratamento de efluente têxtil utilizando corrente contínua pulsada**. 119 p. Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil (área de concentração saneamento ambiental), Universidade Federal do Ceará, 2015.

ASLAN, N.; CEBECI, Y. Application of Box-Behnken design and response surface methodology for modeling of some Turkish coals. **Fuel**, v. 86, n. 1-2, p. 90-97, 2007.

APHA (American Public Health Association). **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 22 ed. Washington - DC, 2012.

BAIRD, C.; CANN, M. **Química Ambiental**. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2011.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 2 ed. Campinas: Editora da Unicamp, 2001.

BAYRAMOGLU, M. *et al.* Operating cost analysis of electrocoagulation of textile dye wastewater. **Sep. Purif. Technol.**, v. 37, p. 117–125, 2004.

BRASIL. Ministério das Cidades. Secretaria Nacional de Saneamento Ambiental – SNSA. Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento. **Diagnóstico dos Serviços de Água e Esgotos – 2016**. Brasília: SNSA/MCIDADES, 2018.

_____. Ministério da Saúde. Instituto Nacional de Câncer José Alencar Gomes da Silva. **Prevenção do câncer de estômago**. Rio de Janeiro: INCA/MS, 2018. Disponível em: <<http://www2.inca.gov.br/wps/wcm/connect/tiposdecancer/site/home/estomago/prevencao>>. Acesso em agosto de 2018.

_____. Ministério da Saúde. **Portaria de consolidação nº 5, de 28 de setembro de 2017, Anexo XX**. “Do controle e da vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade”. Diário Oficial da União, Brasília, 2017.

BRYLEV, O. *et al.* Nitrate and nitrite electrocatalytic reduction on Rh-modified. **Electrochimica Acta**, v. 52, p. 6237–6247, 2007.

CALDERER, M. *et al.* Denitrification in presence of acetate and glucose for bioremediation of nitrate-contaminated groundwater. **Environmental Technology**, v. 31, n. 10, p. 799-814, 2010.

CAN, O. T.; BAYRAMOGLU, M.; KOBYA, M. Decolorization of reactive dye solutions by electrocoagulation using aluminum electrodes. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 42, p. 3391–3396, 2003.

CAÑIZARES, P. *et al.* Coagulation and electrocoagulation of wastes polluted with dyes. **Environmental, Science, Technology**, v. 40, n. 20, p. 6418-6424, 2006.

CARVALHO, C. *et al.* **Metemoglobinemia: revisão a propósito de um caso.** Casos clínicos / série de casos. Porto – Portugal, 2011.

CETESB. **Poluição das águas subterrâneas.** 2018. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/aguas-subterraneas/informacoes-basicas/poluicao-das-aguas-subterraneas/>>. Acesso em março de 2018.

CHEN, G. Electrochemical technologies in wastewater treatment. **Separation and Purification Technology**, v. 38, n.1, p. 11-41, 2004.

CHEN, X.; CHEN, G.; YUE, P. L. Investigation on the electrolysis voltage of electrocoagulation. **Chem. Eng. Sci.**, v. 57, p. 2449–2455, 2002.

CHOU, W. L. Removal and adsorption characteristics of polyvinyl alcohol from aqueous solutions using electrocoagulation. **J. Hazard. Mater**, v. 177, p. 842–850, 2010.

CRESPILHO, F. N.; REZENDE, M. O. O. **Eletroflotação – Princípios e Aplicações.** 1 ed., Editora Rima: São Carlos, 2004.

DING, J. *et al.* Electroreduction of nitrate in water: Role of cathode and cell configuration. **Chemical Engineering Journal**, v. 271, p. 252–259, 2015.

DORTSIU, M.; KYRIACOU, G. Electrochemical reduction of nitrate on bismuth cathodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 630, p. 69-74, 2009.

DOVIDAUSKAS, S. *et al.* A interação entre Vigilância Sanitária e Laboratório de Saúde Pública na detecção da contaminação por nitrato em água subterrânea. **Vigilância Sanitária em Debate: Sociedade, Ciência & Tecnologia**, v. 3, n. 1, p. 97-104, 2015.

DROGUI, P. *et al.* Electrochemical removal of pollutants from agro-industry wastewaters. **Sep. Purif. Technol.**, v. 61, p. 301–310, 2008.

EMAMJOMEH, M. M.; SIVAKUMAR, M. Denitrification using a monopolar electrocoagulation/flotation (ECF) process. **Journal of Environmental Management**, v. 91, p. 516–522, 2009.

ENERGISA. **Tipos de Tarifas**. 2018. Disponível em: <<https://www.energisa.com.br/Paginas/informacoes/taxas-prazos-e-normas/tipos-tarifas.aspx>>. Acesso em 03 de outubro de 2018.

ESSADKI, A. H. *et al.* Electrocoagulation/electroflotation in an external-loop airlift reactor - Application to the decolorization of textile dye wastewater: A case study. **Chemical Engineering And Processing: Process Intensification**, v. 47, n. 8, p.1211-1223, 2008.

FERNÍCOLA, N. G. G.; AZEVEDO, F. A. Metemoglobinemia e nitrato nas águas. **Saúde Pública**, v. 15, p. 242-248, 1981.

GOVINDAN, K.; NOEL, M.; MOHAN, R. Removal of nitrate ion from water by electrochemical approaches. **Journal of Water Process Engineering**, v. 6, p. 58–63, 2015.

HAKIZIMANA, J. N. *et al.* Electrocoagulation process in water treatment: A review of electrocoagulation modeling approaches. **Desalination**, v. 404, p. 1-21, 2017.

HARIF, T; ADIN, A. Size and structure evolution of kaolin–Al(OH)₃ flocs in the electroflocculation process: A study using static light scattering. **Water Research**, v. 45, n.18, p. 6195-6206, 2011.

HARIF, T.; KHAI, M.; ADIN, A. Electrocoagulation versus chemical coagulation: Coagulation/flocculation mechanisms and resulting floc characteristics. **Water Research**, v. 46, n.10, p. 3177-3188, 2012.

HARO, N. K. **Avaliação da remoção de íons nitrato utilizando carvão ativado modificado com diferentes reagentes como sólido sorvente**. 44 p. Trabalho de Diplomação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2011.

HELLER, L.; PÁDUA, V. L. **Abastecimento de água para consumo humano**. v. 1, 3 ed. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2016.

HOLT, P. K. *et al.* A quantitative comparison between chemical dosing and electrocoagulation. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 211, p. 233-248, 2002.

HUANG, W. *et al.* An electrochemical process intensified by bipolar iron particles for nitrate removal from synthetic groundwater. **J Solid State Electrochem**, v. 17, p. 1013–1020, 2013.

KEHL, C. C. P. L. **Remoção de nitrogênio amoniacal por adsorção em carvão ativado**. 43 p. Trabalho de Diplomação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2015.

KOBYA, M. *et al.* Treatment of potato chips manufacturing wastewater by electrocoagulation. **Desalination**, v. 190, n. 1, p. 201-211, 2006.

KOBYA, M. *et al.* Treatment of potable containing low concentration of arsenic with electrocoagulation: different connections mode and Fe-Al electrodes. **Sep. Purif. Technol.**, v. 77, p. 283–293, 2011.

KOBYA, M.; BAYRAMOGLU, M.; EYVAZ, M. Techno-economical evaluation of electrocoagulation for the textile wastewater using different electrode connections. **Journal of Hazardous Materials**, v. 148, p. 311–318, 2007.

KOPARAL, A. S.; ÖGÜTVEREN, U. B. Removal of nitrate from water by electroreduction and electrocoagulation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 89, n. 1, p. 83-94, 2002.

LACASA, E. *et al.* Removal of nitrates from groundwater by electrocoagulation. **Chemical Engineering Journal**, v. 171, n. 3, p. 1012-1017, 2011.

LI, M. *et al.* Efficient electrochemical reduction of nitrate to nitrogen using Ti/IrO₂-Pt anode and different cathodes. **Electrochimica Acta**, v. 54, p. 4600–4606, 2009a.

LI, M. *et al.* Simultaneous reduction of nitrate and oxidation of by-products using electrochemical method. **Journal of Hazardous Materials**, v. 171, p. 724–730, 2009b.

LI, M. *et al.* Treatment of nitrate contaminated water using an electrochemical method. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 6553–6557, 2010.

LUCENA, L. G. **Otimização do processo foto-Fenton aplicado ao tratamento de lixiviados de aterros sanitários**. 71 p. Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal da Paraíba, 2014.

LUCENA, L. G. *et al.* Otimização multivariada do processo foto-Fenton solar na remoção da demanda química de oxigênio em lixiviados de aterros sanitários. **Eng. Sanit. Ambient.**, v. 23, n. 3, p. 499-507, 2018.

MALAKOOTIAN, M.; MANSOORIAN, H. J.; MOOSAZADEH, M. Performance evaluation of electrocoagulation process using iron-rod electrodes for removing hardness from drinking water. **Desalination**, v. 255, p. 67–71, 2010.

MARTINS, J. E. C. A. *et al.* Delineamento Box-Behnken para remoção de DQO de efluente têxtil utilizando eletrocoagulação com corrente contínua pulsada. **Eng. Sanit. Ambient.**, v. 22, n.6, p. 1055-1064, 2017.

MATTAROZZI, L. *et al.* Electrochemical reduction of nitrate and nitrite in alkaline media at CuNi alloy electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 89, p. 488–496, 2013.

MAZARJI, M. *et al.* Removal of nitrate from aqueous solution using modified granular activated carbono. **Journal of Molecular Liquids**, v. 233, p. 139–148, 2017.

MÓDENES, A. P. *et al.* Aplicação da técnica de eletrocoagulação no tratamento de efluentes de abatedouro de aves. **Eng. Sanit. Ambient.**, v. 22, n.3, p. 571-578, 2017.

MOLLAH, M. Y. A. *et al.* Electrocoagulation (EC) – science and applications. **Journal of Hazardous Materials**, v. 84, p. 29-41, 2001.

_____. Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 114, p. 199–210, 2004.

MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C. **Estatística aplicada e probabilidade para engenheiros**. 6 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2016.

NASCIMENTO, M. R. Revisão: A sinergia das técnicas eletrofloculação – eletrocoagulação para a desestabilização de emulsões tipo óleo-água. **Principia: Divulgação Científica e Tecnológica do IFPB**, n. 19, p. 26-34, 2011.

NASCIMENTO, R. C. **Tratamento de água para consumo humano utilizando processo de eletrocoagulação**. 62 p. Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal da Paraíba, 2018.

OLIVEIRA, L. R.; BARROS, M. A.; FRANCO JÚNIOR, M. R. Processo contínuo de adsorção de alumínio em coluna de carvão ativado. **Anais do X Encontro Brasileiro sobre Adsorção**, São Paulo, 2014.

PESSOA, G. P. **Estudo da remoção de cor de efluente têxtil por eletrocoagulação**. 81 p. Dissertação de Mestrado em Saneamento Ambiental, Universidade Federal do Ceará, 2008.

PESSOA, G. P.; NUNES, A. I. V. Remoção de nitrato por eletrocoagulação como alternativa ao tratamento de água de aquíferos subterrâneos contaminados. **Anais do XV Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas**, Natal, 2008.

PHALAKORNKULE, C.; SUKKASEM, P.; MUTCHIMSATTHA, C. Hydrogen recovery from the electrocoagulation treatment of dye-containing wastewater. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, p. 10934-10943, 2010.

QUININO, R. C.; REIS, E. A.; BESSEGATO, L. F. **O Coeficiente de Determinação R² como Instrumento Didático para Avaliar a Utilidade de um Modelo de Regressão Linear Múltipla**. Belo Horizonte: UFMG, 2011.

REYTER, D.; BÉLANGER, D.; ROUÉ, L. Study of the electroreduction of nitrate on copper in alkaline solution. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 20, p. 5977-5984, 2008.

RICHTER, C. A. **Água: métodos e tecnologia de tratamento**. São Paulo: Blucher, 2009.

RICORDEL, C.; DARCHEN, A.; HADJIEV, D. Electrocoagulation – electroflotation as a surface water treatment for industrial uses. **Separation And Purification Technology**, v. 74, n. 3, p. 342-347, 2010.

SAMPAIO, V. C. S. **Pré-tratamento de água para abastecimento humano utilizando processo eletrolítico por corrente contínua pulsada**. 158 p. Tese de Doutorado em Engenharia Civil (área de concentração saneamento ambiental), Universidade Federal do Ceará, 2016.

SHAMEKHI, E.; TANNANT, D. D. Probabilistic assessment of rock slope stability using response surfaces determined from finite element models of geometric realizations. **Computers and Geotechnics**, v. 69, p.70-81, 2015.

SILVA, S. A.; OLIVEIRA, R. **Manual de Análises Físico-Químicas de Águas de Abastecimento e Residuárias**. 266 p. Campina Grande, Paraíba, 2001.

SU, J. F. *et al.* The electrochemical reduction of nitrate over micro-architected metal electrodes with stainless steel scaffold. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 180, p. 199–209, 2016.

SZPYRKOWICZ, L. *et al.* Removal of NO₃⁻ from water by electrochemical reduction in different reactor configurations. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 66, p. 40-50, 2006.