Otimização do processo de eletrocoagulação para remoção de nitrato em água

Optimization of the electrocoagulation process for nitrate removal in water

• **Data de entrada:**
20/04/2020

• **Data de aprovação:**
14/05/2020

Amanda Gondim Cabral Quirino^{1*} | Carmem Lúcia Moreira Gadelha¹ |
Romildo Henriques dos Anjos Junior¹

DOI: <https://doi.org/10.36659/dae.2021.063>

ORCID ID

Quirino AGC <https://orcid.org/0000-0002-0188-275X>

Gadelha CLM <https://orcid.org/0000-0002-7226-4684>

Anjos Junior RH <https://orcid.org/0000-0002-7577-0531>

Resumo

O objetivo do presente trabalho foi a otimização do processo de eletrocoagulação (EC) para remoção de nitrato em água. Para isso, foram investigadas as interferências das variáveis condutividade elétrica (CE), pH e tempo na remoção de nitrato, por meio da aplicação do Delineamento Box-Behnken associado à Metodologia de Superfície de Resposta. Os experimentos de EC foram conduzidos em escala de bancada e em sistema de batelada, com a utilização de eletrodos de alumínio com arranjo bipolar em série. Os testes foram realizados com uma solução sintética contendo, inicialmente, 20 mg N – NO₃ – L⁻¹. Os resultados mostraram que apenas as variáveis CE e tempo de processo foram estatisticamente significativas para a resposta e que o modelo gerado para a remoção de nitrato em função dessas variáveis foi considerado preditivo, sendo a região ótima definida pela superfície de resposta correspondente aos níveis mais elevados das variáveis estudadas (CE: 1200 µS/cm, tempo: 90 min e pH: 9,0).

Palavras-chave: Remoção de nitrato. Eletrocoagulação. Otimização.

Abstract

The aim of this work was to optimize the electrocoagulation (EC) process for nitrate removal in water. For this, the interference of the variables electrical conductivity (CE), pH and time in the nitrate removal were investigated, through the application of the Box-Behnken Design associated with the Response Surface Methodology. The EC experiments were conducted on a bench scale and in a batch system, using aluminium electrodes with a bipolar array in series. The tests were performed with a synthetic solution with an initial concentration of 20 mg N – NO₃ – L⁻¹. The results showed that only the variables CE and time were statistically significant for the response and that the model generated for the removal of nitrate in function of these variables was considered predictive, with the optimal region being defined by the response surface corresponding to the highest levels of the studied variables (CE: 1200 µS/cm, time: 90 min and pH: 9,0).

Keywords: Nitrate removal. Electrocoagulation. Optimization.

¹ Universidade Federal da Paraíba (UFPB) – João Pessoa – Paraíba – Brasil.

* **Autora correspondente:** amandagcq@hotmail.com.

1 INTRODUÇÃO

Entre os agentes químicos que podem estar presentes na água e que representam riscos à saúde, destaca-se o nitrato, sendo considerado por Baird e Cann (2011) o contaminante inorgânico de maior preocupação em águas subterrâneas. O seu excesso em água destinada a fins potáveis pode causar em recém-nascidos a doença metahemoglobinemia, também conhecida por síndrome do bebê azul, caracterizada pela oxidação da hemoglobina para metahemoglobina, que, por sua vez, é incapaz de transportar oxigênio aos tecidos, provocando cianose (coloração azulada) e, em casos mais graves, morte por asfixia (WHO, 2011).

A presença de elevadas concentrações 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 dessa substância (DOVIDAUSKAS et al., 2015).

Arelado à questão das doenças provocadas pelo consumo de água com elevadas concentrações de nitrato, há 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, 2020).

Devido à dificuldade de remoção do nitrato presente na água pelo processo de tratamento convencional, diversos métodos alternativos têm sido empregados, quais sejam: troca iônica, osmose reversa e eletrocoagulação (KOPARAL; ÖGÜTVEREN, 2002; VASUDEVAN et al., 2010).

Uma das principais motivações para escolher o processo físico-químico (troca iônica, osmose

reversa e eletrocoagulação) de tratamento a ser utilizado é o fator econômico, em que é levado em consideração o capital disponível e os custos operacionais. Dessa forma, a troca iônica e a osmose reversa não se tornam interessantes, já que são processos mais caros. Por outro lado, a eletrocoagulação se torna atrativa por ser menos onerosa (LACASA et al., 2011).

O processo de eletrocoagulação 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). Os íons metálicos, gerados pela dissolução eletroquímica do ânodo, reagem com os íons hidroxila produzidos no cátodo, como produto da reação da 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. 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).

Essadki et al. (2008) consideram que 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.

Segundo Hakizimana et al. (2017), os parâmetros que interferem na eficácia do processo de eletro-

coagulação 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 eles).

Geralmente, no processo de eletrocoagulação, o aumento da condutividade elétrica da solução a ser tratada acarreta a diminuição da sua resistência ao transporte de íons, 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 se obter uma determinada eficiência de remoção de poluentes; conseqüentemente, o consumo de energia elétrica é reduzido (CHOU, 2010).

De acordo com Mollah et al. (2001) e Hakizimana et al. (2017), quando se utilizam eletrodos de alumínio na eletrocoagulação, em condições apropriadas de pH, o coagulante hidróxido de alumínio ($\text{Al}(\text{OH})_3$) é polimerizado para $\text{Al}_n(\text{OH})_{3n}$, formando moléculas maiores, responsáveis por conferir ao processo a peculiaridade de gerar excelentes coagulantes. 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; KOBAY, 2003; BAYRAMOGLU et al., 2004; KOBAY et al., 2006).

Muitos problemas em engenharia e ciências envolvem 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 contexto,

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).

Quando se considera mais de uma variável e suas interações, a otimização é uma técnica apropriada e amplamente empregada. A Metodologia de Superfície de Resposta (MSR), por sua vez, permite analisar a significância estatística do modelo de regressão da resposta em função das variáveis estudadas e representá-lo graficamente (LUCCENA et al., 2018).

A otimização do processo de eletrocoagulação tem sido aplicada ao tratamento de efluentes de abatedouros de aves (MÓDENES et al., 2017) e de efluentes têxteis (ALEXANDRE, 2015; MARTINS et al., 2017; TOMASSONI et al., 2019). Entretanto, há uma escassez de estudos de otimização para remoção de nitrato presente em água, com a definição da região ótima para o processo.

Sendo assim, este trabalho tem como objetivo otimizar o processo de eletrocoagulação para a remoção de nitrato em água, considerando-se as variáveis independentes condutividade elétrica, pH e tempo de processo. Para isso, utilizou-se o Delineamento Box-Behnken e a Metodologia de Superfície de Resposta (MSR).

2 METODOLOGIA

2.1 Ensaios de eletrocoagulação

Os ensaios de eletrocoagulação foram realizados em escala de bancada e em sistema de batelada. O aparato experimental era composto de: um reator de eletrocoagulação (Fig. 1A), confeccionado em vidro, em formato retangular com capacidade de 3 L; um sifão acoplado ao reator

(Fig. 1B); eletrodos de alumínio retangulares com dimensões de 12,5 cm de comprimento x 6,5 cm de largura x 0,1 cm de espessura, fixados em um

suporte de *nylon* (Fig. 1C); uma fonte de corrente elétrica contínua de 12 V (Fig. 1D); e um multímetro (Fig. 1E).

Figura 1 - Aparato experimental dos ensaios de eletrocoagulação em escala de bancada e em sistema de batelada

Foram utilizados três eletrodos de alumínio com espaçamento fixado em 1,4 cm. O arranjo utilizado foi do tipo bipolar com ligação em série, em que os dois eletrodos externos foram ligados à fonte de corrente contínua por meio de pontas de prova.

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

2.2 Soluções aquosas sintéticas de nitrato

A concentração de nitrato definida para o preparo da solução sintética foi acima do Valor Máximo Permitido (10 mg N – NO₃⁻ L⁻¹) para consumo humano estabelecido pela Portaria de Consolidação do Ministério da Saúde nº 5/2017 (BRASIL, 2017).

Assim, a solução sintética foi preparada com concentração de 20 mg.L⁻¹ de nitrato (N – NO₃⁻), por

meio da diluição de nitrato de potássio (KNO₃) em água destilada. Utilizou-se a proporção estabelecida no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA; AWWA; WEF, 2012), que determina a pesagem de 722 mg de KNO₃ e diluição em 1 L de água destilada, para que seja obtida a concentração de 100 mg N – NO₃⁻/L. Dessa forma, por meio de regra de três simples, foi determinada a massa de KNO₃ necessária para a obtenção de 20 mg N – NO₃⁻ L⁻¹.

2.3 Planejamento experimental

As variáveis independentes, também conhecidas como fatores, foram definidas de acordo com o reportado na literatura como interferentes na eficácia do processo de eletrocoagulação. Assim, foram adotados como fatores o tempo de processo, o pH e a condutividade elétrica, sendo o primeiro uma condição operacional e os dois últimos característicos da solução a ser tratada (HAKIZIMANA et al., 2017). A variável resposta ou dependente foi a remoção de nitrato (Eq. 1),

definida com base no objetivo do tratamento por eletrocoagulação.

$$E = \left(\frac{C_i - C_f}{C_i} \right) \times 100 \quad (1)$$

Em que:

E = Eficiência de remoção de nitrato (%);

C_i = Concentração de nitrato antes do tratamento;

C_f = Concentração de nitrato após o tratamento.

A determinação dos níveis do fator pH baseou-se na faixa recomendada para consumo humano, estabelecida pela Portaria de Consolidação nº 5/2017, do Ministério da Saúde Brasileiro (BRASIL, 2017). O ajuste do pH da solução em cada teste foi realizado com H_2SO_4 (0,1 N) e NaOH (0,1 N). Já a definição dos níveis dos fatores condutividade elétrica e tempo de processo amparou-se em testes preliminares (resultados não apresentados). O aumento dos valores de condutividade elétrica ocorreu por meio da adição de cloreto de sódio (NaCl) à solução. A homogeneização da solução no ajuste do pH e da condutividade elétrica foi realizada com auxílio de um agitador magnético. Os níveis dos fatores utilizados no planejamento experimental estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Fatores e níveis utilizados no Delineamento Box-Behnken

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

Uma vez definidos os fatores e seus níveis, elaborou-se a matriz do Delineamento Box-Behnken (DBB), totalizando em 15 experimentos, que foram realizados de maneira aleatória. A criação

do *design* experimental e todas as análises estatísticas foram realizadas no *software Statistica* versão 12.

Após a realização dos 15 experimentos, elaborou-se um modelo matemático capaz de relacionar as variáveis independentes à resposta. Para isso, primeiramente, foram verificados por meio da elaboração do gráfico de Pareto os efeitos das variáveis independentes e suas interações significativos estatisticamente para a resposta remoção de nitrato.

Posteriormente, para verificar a adequação estatística do modelo, utilizou-se o valor de F (teste de Fisher) gerado na análise de variância (ANOVA) e o valor do R^2 (coeficiente de determinação do modelo). Além disso, foi realizado um experimento de validação.

A fim de ilustrar a região ótima definida pelas variáveis independentes para a resposta remoção de nitrato, utilizou-se a Metodologia de Superfície de Resposta (MSR).

2.4 Metodologia analítica

O estudo dos experimentos com solução aquosa sintética de nitrato envolveu os parâmetros analíticos: condutividade elétrica, nitrato e pH. Os métodos utilizados nas análises estão de acordo com o Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA; AWWA; WEF, 1992; APHA; AWWA; WEF, 2012). Os parâmetros com seus respectivos métodos de análise estão compilados na Tabela 2.

Tabela 2 - Parâmetros e métodos de análise

Parâmetros	Métodos	Número
Condutividade elétrica	Potenciométrico	2510 B
Nitrato	Do Salicilato	4500-NO ₃
pH	Potenciométrico	4500-H ⁺ B

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Respostas analíticas do Delineamento Box-Behnken

A partir da realização dos 15 ensaios experimentais, segundo o Delineamento Box-Behnken, fo-

ram obtidas as respostas analíticas da remoção de nitrato pelo processo de eletrocoagulação utilizando-se cátodos e ânodos de alumínio. Na Tabela 3 estão dispostos os fatores e os níveis utilizados com suas respectivas respostas analíticas obtidas.

Tabela 3 - Fatores, níveis e respostas do Delineamento Box-Behnken

Experimentos	Fatores						Resposta
	Condutividade elétrica ($\mu\text{S/cm}$)		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	-	6,0	26,39
6	+	1200	0	60	-	6,0	39,43
7	-	400	0	60	+	9,0	16,34
8	+	1200	0	60	+	9,0	33,05
9	0	800	-	30	-	6,0	13,92
10	0	800	+	90	-	6,0	38,03
11	0	800	-	30	+	9,0	34,10
12	0	800	+	90	+	9,0	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

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).

A solução aquosa sintética, submetida ao processo de eletrocoagulação, nos experimentos de 1 a 15 (Tabela 3) apresentava concentração inicial de nitrato igual a $20 \text{ mg N-NO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$. Dessa maneira, para reduzir ao VMP ($10 \text{ mg N-NO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$) estabelecido pela Portaria de Consolidação MS nº 5/2017 (BRASIL, 2017), seria necessária uma remoção mínima de 50%. Assim, em apenas dois experimentos (ensaios 4 e 12) essa condição foi alcançada, obtendo-se valores de remoção de nitrato iguais a 60,84% e 64,08%, respectivamente.

Com base nesses resultados, 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.

3.2 Determinação dos efeitos dos fatores na 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 Fig. 2, para um nível de confiança de 95%. Na interpreta-

ção desse gráfico, consideram-se significativas as variáveis e as interações (representadas pelas barras) que atingem o nível de significância $p = 0,05$.

Figura 2 - Gráfico de Pareto do processo de eletrocoagulação para remoção de nitrato

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. 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 3), nos quais foram obtidas as respostas de 60,84% e de 64,08%, respectivamente.

Efeitos semelhantes foram observados por Li et al. (2009) que estudaram a performance da redução de nitrato 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). Em seus experimentos, 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.

Apesar de o pH, dentro da faixa estudada, não ter demonstrado influência estatisticamente significativa sobre a resposta, conforme observado no Gráfico de Pareto (Fig. 2), essa variável apresentou um efeito positivo. Notou-se que seus níveis mais alcalinos promoveram um aumento na remoção de nitrato quando comparados com seus níveis mais ácidos. Tal constatação pode ser comprovada pelos experimentos 10 e 12 (Tabela 3), que foram realizados sob as mesmas condições de condutividade elétrica (800 $\mu\text{S}/\text{cm}$) e de tempo (90 min), divergindo apenas nos níveis do fator pH (6 e 9, respectivamente), onde foram

obtidos valores de remoção de nitrato correspondentes a 38,03% e 64,08%. Salienta-se que os melhores resultados (ensaios 4 e 12) foram obtidos na faixa de pH de 7,5 a 9, faixa essa que é, geralmente, superior àquela adotada nas redes de distribuição.

Li et al. (2010) estudaram a remoção de nitrato pelo processo eletrolítico 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, uma vez 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, os resultados verificados por Li et al. (2010) sobre a influência do fator pH na remoção de nitrato se assemelham com as obtidas no presente estudo.

3.3 Elaboração do modelo para a resposta remoção de nitrato

Um modelo matemático para a remoção de nitrato em função das variáveis estatisticamente significativas foi elaborado por meio da regressão dos dados experimentais, sendo representado pela Eq. 2.

$$Y(X) = 28,9743 + 0,0246 X_1 - 1,1235 X_2 + 0,0126 X_2^2 \quad (2)$$

Em que:

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

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

X_2 = Tempo (min).

A fim de ser verificada a qualidade do ajuste do modelo, a ANOVA está apresentada na Tabela 4.

Tabela 4 - Análise de variância (ANOVA) para o modelo

Fonte de variação do modelo	Soma quadrática	Graus de liberdade	Quadrados médios	F _{calculado}	F _{tabelado}
Regressão linear	2332,09	3	777,36	11,35	3,59
Resíduo	753,72	11	68,52		
Total corrigido	3085,81	14			

% variação explicada (R^2) = 75,57%

De acordo com o coeficiente de explicação do modelo, R^2 , o modelo quadrático explica 75,57% da variação total das respostas. Assim, o modelo pode ser considerado estatisticamente significativo e preditivo, pois $R^2 > 75\%$ e $F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}}$ (LUCENA et al., 2018).

Além da análise estatística, foi realizado um experimento para validação do modelo em um ponto não contemplado no Delineamento Box-Behnken, a fim de comparar o predito pelo modelo conforme a Eq. 2 e o observado na prática. As condições do experimento de validação e as respostas obtidas estão compiladas na Tabela 5.

Na Fig. 3, pode-se observar o aspecto do reator antes e depois do processo de eletrocoagulação, no experimento de validação do modelo.

Tabela 5 - Condições do experimento de validação do modelo e as respostas obtidas

Condições	Valores
Condutividade elétrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	1200
Tempo (min)	90
pH	9
Respostas	Valores
Resposta predita (% remoção de nitrato)	59,34
Resposta observada (% remoção de nitrato)	65,25
Coefficiente de variação (Cv) (%)	6,71

Figura 3 - Experimento de validação do modelo: a) Reator antes do processo de eletrocoagulação; b) Reator depois do processo de eletrocoagulação, com a presença de espuma.

O coeficiente de variação (Cv) entre a resposta experimental e a predita pelo modelo foi estimado em 6,71%. 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.

3.4 Análise da superfície de resposta

A fim de serem verificados os níveis dos fatores que produziram a melhor resposta para a remoção de nitrato pelo processo de eletrocoagulação, foram elaborados os gráficos de superfície de resposta e de curva de contorno para tornar possível a visualização da região ótima definida pelas variáveis independentes. Os gráficos da superfície de resposta e da curva de contorno estão ilustrados na Fig. 4, onde a variável independente pH teve seu valor fixado em seu nível superior (9,0), sendo os fatores tempo e condutividade elétrica confrontados para a definição da região ótima para a remoção de nitrato.

Conforme mostrou-se nos gráficos de superfície de resposta e de curva de contorno (Fig. 4),

a remoção de nitrato intensificou-se à medida que os valores da condutividade elétrica e do tempo se aproximaram dos seus níveis superiores, em que o aumento simultâneo dos dois fatores acarretou na definição da região ótima para o processo.

A constatação de que níveis mais elevados do fator tempo promoveram maiores valores de remoção de nitrato 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 se observou um efeito positivo do tempo sobre a remoção de nitrato.

Figura 4 - Remoção de nitrato (%) x tempo x condutividade elétrica: a) Superfície de resposta; b) Curva de contorno.

Reyter, Bélanger e Roué (2011) também monitoraram os valores de remoção de nitrato em função do tempo de eletrólise utilizando cátodos de Ni, Cu, Cu₉₀Ni₁₀ e Cu₇₀Ni₃₀ 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 na superfície de resposta e na curva de contorno (Fig. 4).

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 no processo eletrolítico. Os autores constataram em seus experimentos que a condição ótima para remoção de nitrato 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 eletroquímico para remover nitrato, em que a maior remoção foi

obtida 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 na superfície de resposta (Fig. 4).

4 CONCLUSÕES

O estudo do processo de eletrocoagulação para remoção de nitrato em solução aquosa sintética demonstrou a influência estatisticamente significativa e positiva dos fatores tempo e condutividade elétrica na resposta. A variável pH, embora não tenha sido significativa estatisticamente para a remoção de nitrato, dentro do intervalo estudado, apresentou um efeito positivo. O planejamento fatorial do tipo Delineamento Box-Behnken, associado à Metodologia de Superfície de Resposta, possibilitou a otimização do processo por meio da geração de um modelo preditivo da remoção de nitrato em função das variáveis tempo e condutividade elétrica. Ademais, foram definidas as faixas ótimas operacio-

nais que, por sua vez, corresponderam aos níveis mais elevados das variáveis.

A maior eficiência de remoção de nitrato alcançada no estudo correspondeu a 65,25%, que foi obtida nas condições experimentais de pH 9, tempo 90 min e condutividade elétrica 1200 $\mu\text{S}/\text{cm}$, no ensaio de validação experimental do modelo. Essa condição otimizada do processo de eletrocoagulação, que correspondeu aos valores mais elevados das variáveis estudadas, foi capaz de remover o nitrato da solução sintética para um valor abaixo do padrão de potabilidade exigido pela legislação, podendo-se concluir, portanto, que a eletrocoagulação pode ser eficientemente utilizada na remoção do contaminante nitrato presente em água.

5 CONTRIBUIÇÃO DOS AUTORES

Conceitualização: Quirino AGC, Gadelha CLM; **Metodologia:** Quirino AGC, Gadelha CLM, Anjos Junior RH; **Investigação:** Quirino AGC, Anjos Junior RH; **Redação – Primeira versão:** Quirino AGC; **Redação – Revisão & Edição:** Quirino AGC, Gadelha CLM; **Supervisão:** Gadelha CLM.

6 REFERÊNCIAS

ALEXANDRE, J. E. C. **Estudo da tecnologia de eletrocoagulação aplicada ao tratamento de efluente têxtil utilizando corrente contínua pulsada**. 119 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil, área de concentração saneamento ambiental), Universidade Federal do Ceará, 2015. Disponível em: <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/13185>.

APHA; AWWA; WEF. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 18 ed. Washington, DC, 1992.

APHA; AWWA; WEF. **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.

BAYRAMOGLU, M. et al. Operating cost analysis of electrocoagulation of textile dye wastewater. **Separation and Purification**

Technology, v. 37, p. 117–125, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2003.09.002>.

BRASIL. 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.

CAN, O. T.; BAYRAMOGLU, M.; KOBAY, M. Decolorization of reactive dye solutions by electrocoagulation using aluminum electrodes. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 42, p. 3391–3396, 2003. <https://doi.org/10.1021/ie020951g>.

CAÑIZARES, P. et al. Coagulation and electrocoagulation of wastes polluted with dyes. **Environmental, Science, Technology**, v. 40, n. 20, p. 6418–6424, 2006. <https://doi.org/10.1021/es0608390>.

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Polução das águas subterrâneas**. 2020. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/aguas-subterraneas/informacoes-basicas/poluicao-das-aguas-subterraneas/>. Acesso em abril de 2020.

CHEN, G. Electrochemical technologies in wastewater treatment. **Separation and Purification Technology**, v. 38, n.1, p. 11–41, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2003.10.006>.

CHOU, W. L. Removal and adsorption characteristics of polyvinyl alcohol from aqueous solutions using electrocoagulation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 177, p. 842–850, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.12.110>.

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. Disponível em: <https://visaemdebate.incqs.fiocruz.br/index.php/visaemdebate/article/view/259/182>.

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. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2007.03.013>.

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. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2015.02.008>.

HAKIZIMANA, J. N. et al. Electrocoagulation process in water treatment: A review of electrocoagulation modeling approaches. **Desalination**, v. 404, p. 1–21, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2016.10.011>.

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. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.09.027>.

- HUANG, W. et al. An electrochemical process intensified by bipolar iron particles for nitrate removal from synthetic groundwater. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 17, p. 1013–1020, 2013. <https://doi.org/10.1007/s10008-012-1956-4>.
- KOBYA, M. et al. Treatment of potato chips manufacturing wastewater by electrocoagulation. **Desalination**, v. 190, n. 1, p. 201–211, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.10.006>.
- 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. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(01\)00301-6](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(01)00301-6).
- LACASA, E. et al. Removal of nitrates from groundwater by electrocoagulation. **Chemical Engineering Journal**, v. 171, n. 3, p. 1012–1017, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.04.053>.
- 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, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.03.064>.
- LI, M. et al. Treatment of nitrate contaminated water using an electrochemical method. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 6553–6557, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.03.076>.
- 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. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 23, n. 3, p. 499–507, 2018. <https://doi.org/10.1590/S1413-41522018153783>.
- MARTINS, J. E. C. A. et al. Delineamento Box-Behnken para remoção de DQO de efluente têxtil utilizando eletrocoagulação com corrente contínua pulsada. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 22, n.6, p. 1055–1064, 2017. <https://doi.org/10.1590/S1413-41522017150743>.
- MÓDENES, A. P. et al. Aplicação da técnica de eletrocoagulação no tratamento de efluentes de abatedouro de aves. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 22, n.3, p. 571–578, 2017. <https://doi.org/10.1590/S1413-4152201775999>.
- MOLLAH, M. Y. A. et al. Electrocoagulation (EC) – science and applications. **Journal of Hazardous Materials**, v. 84, p. 29–41, 2001. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(01\)00176-5](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(01)00176-5).
- MOLLAH, M. Y. A. et al. Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 114, p. 199–210, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.08.009>.
- MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C. **Estatística aplicada e probabilidade para engenheiros**. 6 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2016.
- REYTER, D.; BÉLANGER, D.; ROUÉ, L. Optimization of the cathode material for nitrate removal by a paired electrolysis process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 192, p. 507–513, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.05.054>.
- TOMASSONI, F. et al. Otimização da eletrocoagulação aplicada em efluente têxtil. **Revista DAE**, v. 67, n. 219, p. 89–102, 2019. <https://doi.org/10.4322/dae.2019.047>.
- VASUDEVAN, S. et al. Removal of NO₃⁻ from drinking water by electrocoagulation – an alternate approach. **Clean – Soil, Air, Water**, v. 38, n. 3, p. 225–229, 2010. <https://doi.org/10.1002/clen.200900226>.
- WHO. **Nitrate and Nitrite in Drinking-water: Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality**. Geneva: World Health Organization, 2011.