

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE CONSTRUÇÃO CIVIL
CURSO DE ENGENHARIA CIVIL

JOÃO GABRIEL BRITO MORENO

**REMOÇÃO DE FOSFATO DISSOLVIDO EM SOLUÇÃO AQUOSA ATRAVÉS DO
PROCESSO DE ELETROCOAGULAÇÃO COM ELETRODOS DE COBRE**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CURITIBA
2021

JOÃO GABRIEL BRITO MORENO

**REMOÇÃO DE FOSFATO DISSOLVIDO EM SOLUÇÃO AQUOSA
ATRAVÉS DO PROCESSO DE ELETROCOAGULAÇÃO COM
ELETRODOS DE COBRE**

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação, apresentado à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso II, do curso de Engenharia Civil do Departamento Acadêmico de Construção Civil - DACOC - da Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR, como requisito parcial para aprovação na disciplina.

Orientador: Prof. Dra. Karina Querne de Carvalho

Coorientador: Prof. MsC. Thiago Castanho Pereira

CURITIBA
2021

FOLHA DE APROVAÇÃO
REMOÇÃO DE FOSFATO DISSOLVIDO EM SOLUÇÃO AQUOSA
ATRAVÉS DO PROCESSO DE ELETROCOAGULAÇÃO COM
ELETRODOS DE COBRE

Por

JOÃO GABRIEL BRITO MORENO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia Civil da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, defendido e aprovado no dia 24 de maio de 2021, pela seguinte banca de avaliação presente:

Orientadora – Karina Querne de Carvalho, Dra.
UTFPR

Coorientador – Thiago Castanho Pereira, Msc.
UTFPR

Fernando Hermes Passig, Dr.
UTFPR

Jossy Karla Brasil Bernardelli, Dra.
UTFPR

“A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso”

RESUMO

MORENO, João Gabriel Brito. Remoção de fosfato dissolvido em solução aquosa através do processo de eletrocoagulação com eletrodos de cobre. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Civil) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2021.

A crescente preocupação com o poluente fosfato nos corpos d'água tem gerado uma incessante busca por tecnologias e métodos eficientes para seu tratamento. O objetivo deste trabalho foi avaliar a eficiência da eletrocoagulação (EC) com eletrodos de cobre na remoção do fosfato de efluente aquoso, bem como a recuperação desse nutriente através do lodo gerado no processo. Para este fim, avaliou-se através de análises em laboratório o impacto da quantidade de eletrólito suporte (NaCl), quantidade inicial de fosfato (PO_4^{-3}), densidade de corrente aplicada, e o pH inicial da solução. Utilizou-se um reator construído com acrílico transparente e eletrodos de cobre eletrolítico ligados a uma fonte de corrente contínua para geração de agentes coagulantes. A fim de avaliar a possibilidade de recuperação do fosfato presente na solução, o lodo gerado foi caracterizado pela técnica de difração de Raios-X. A partir de ensaios preliminares, foram definidas concentrações de 500mg/L de NaCl e 50 mg/L de PO_4^{-3} para os ensaios subsequentes. Na condução do experimento foram obtidas as condições ótimas de densidade de corrente = 4,11 mA/cm² e pH = 4,00. A remoção de fosfato predita pela modelagem estatística foi de 94,6%, enquanto a remoção obtida experimentalmente nesses parâmetros resultou em 100%. Quanto ao lodo, na análise de DRX identificou-se os minerais óxido de cobre (CuO) e Cloreto de Sódio (NaCl), resultado este que não corroborou com a hipótese de recuperação do fósforo através da formação de cristais fosfáticos. Concluiu-se que o processo de EC com eletrodos de cobre é eficiente na remoção do fosfato da solução aquosa, e se obteve parâmetros finais passíveis de descarte de acordo com as normativas vigentes.

Palavras-chave: Eletroquímica, planejamento fatorial, desejabilidade, cinética.

ABSTRACT

MORENO, João Gabriel Brito. Removal of phosphate dissolved in aqueous solution through the electrocoagulation process with copper electrodes. Monograph for the Civil Engineering Undergraduating course – Federal University of Technology – Paraná. Curitiba, 2021.

The growing concern with the phosphate pollutant in water bodies has generated an endless search for technologies and efficient methods for its treatment. The aim of the present work was to evaluate the efficiency of electrocoagulation (EC) with copper electrodes in the removal of phosphate from aqueous effluent, as well as the recovery of this nutrient through the sludge generated in the process. For this purpose, the impact of the amount of support electrolyte (NaCl), initial amount of phosphate (PO_4^{3-}), applied current density, and the initial pH of the solution were evaluated through laboratory analysis. A reactor constructed with transparent acrylic and electrolytic copper electrodes connected to a direct current source was used to generate coagulating agents. In order to evaluate the possibility of recovering the phosphate present in the solution, the generated sludge was characterized by the technique of X-ray diffraction. From preliminary tests, concentrations of 500 mg/L of NaCl and 50 mg/L of PO_4^{3-} were defined for the subsequent tests. In conducting the experiment, optimal operating conditions of current density = 4.11 mA/cm² and pH = 4.00 were obtained. The phosphate removal predicted by statistical modeling was 94.6%, while the removal obtained experimentally in these parameters resulted in 100%. Regarding the sludge, in the XRD analysis, the minerals copper oxide (CuO) and sodium chloride (NaCl) were identified, a result that did not corroborate the hypothesis of phosphorus recovery through the formation of phosphate crystals. It was concluded that the EC process proved to be efficient for removing phosphate from the aqueous solution, and resulted in final parameters amenable of disposal according to current regulations.

Keywords: Electrochemistry, factorial planning, desirability, kinetic.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Ciclo do Fósforo	13
Figura 2 -	Processos envolvidos na eletrocoagulação	15
Figura 3 -	Fração de espécies hidrolisadas formadas em função do pH, em eletrodos de Al e Fe	18
Figura 4 -	Etapas de execução do trabalho de conclusão de curso	20
Figura 5 -	Aparato experimental utilizado nos ensaios de EC	21
Figura 6 -	Curva analítica do fósforo	26
Figura 7 -	Efeito da concentração de NaCl na porcentagem de remoção de fosfato	27
Figura 8 -	Efeito da concentração inicial de fosfato na porcentagem de remoção de fosfato	28
Figura 9 -	Porcentagem de remoção de fosfato nos ensaios realizados de acordo com o planejamento fatorial: (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 4, (e) 5, (f) 6, (g) 7, (h) 8, (i) 9 e (j) 10	29
Figura 10 -	Variações de pH durante os ensaios de EC com (a) pHi = 4,88 e (b) pHi = 9,12	32
Figura 11 -	Variações de temperatura durante os ensaios de EC com pHi = 4,88	32
Figura 12 -	Diagrama de Pareto para remoção de fosfato	34
Figura 13 -	Diagrama de Pareto para remoção de fosfato considerando apenas os valores significativos	35
Figura 14 -	Valores preditos em função dos valores obtidos para remoção do fosfato	37
Figura 15 -	Valores normais esperados em função do residual para remoção de fosfato	38
Figura 16 -	Resíduos em função do número de ensaios para a remoção de fosfato	38
Figura 17 -	Superfície de resposta para as eficiências de remoção do fosfato	39
Figura 18 -	Resultados do ensaio de desejabilidade aplicada à remoção de fosfato	40
Figura 19 -	Porcentagem de remoção de fosfato na condição ótima	41
Figura 20 -	Difratograma medido (com background removido) do lodo gerado na EC	42

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Níveis codificados e reais das variáveis utilizadas no DCCR.....	22
Tabela 2 - Matriz do delineamento experimental.....	22
Tabela 3 - Análises físico-químicas a serem realizadas no projeto.....	24
Tabela 4 - Parâmetros obtidos pela regressão linear da curva analítica.....	27
Tabela 5 - Fatores experimentais e variável resposta.....	33
Tabela 6 - Efeitos estimados para remoção de fosfato.....	34
Tabela 7 - Efeitos estimados considerando apenas os valores significativos para remo- ção de fosfato.....	35
Tabela 8 - Coeficientes de regressão para o modelo estatístico de remoção de fosfato ..	36
Tabela 9 - Fases identificadas no ensaio de DRX do lodo gerado na EC.....	43

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	9
1.1	OBJETIVO GERAL _____	10
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS _____	11
1.3	JUSTIFICATIVA _____	11
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	12
2.1	Panorama Global do uso do fósforo _____	12
2.1.1	Ciclo do fósforo _____	12
2.1.2	Potencial poluente e a eutrofização dos corpos d'água _____	13
2.2	Tratamento de efluentes por eletrocoagulação _____	14
2.2.1	Mecanismos envolvidos _____	16
2.2.1.1	Coagulação e Floculação _____	16
2.2.1.2	Floração a ar dissolvido _____	17
2.2.2	Parâmetros intervenientes na eletrocoagulação _____	17
2.2.2.1	Corrente elétrica e densidade de corrente _____	17
2.2.2.2	pH _____	18
2.2.2.3	Condutividade elétrica _____	18
2.2.3	Eficiência na remoção do fosfato _____	25
3	METODOLOGIA	20
3.1	Aparato experimental _____	20
3.2	Métodos Analíticos _____	23
3.2.1	Curva analítica do fósforo _____	24
3.2.2	Caracterização do lodo gerado no processo de eletrocoagulação pelo método da Difractometria de Raios-X (DRX) _____	24
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	26
4.1	Curva analítica do fósforo _____	26
4.2	Ensaio de avaliação das condições experimentais _____	27
4.2.1	Efeito da concentração de cloreto de sódio (NaCl) _____	27
4.2.2	Efeito da concentração inicial de fosfato (PO_4^{-2}) _____	28
4.3	Ensaio do planejamento experimental DCCR para a eletrocoagulação (EC) com eletrodos de cobre (Cu) _____	29
4.3.1	Monitoramento do pH e temperatura do meio reacional _____	31
4.4	Determinação do modelo estatístico _____	33
4.4.1	Ensaio na condição ótima e validação do modelo estatístico _____	40
4.5	Caracterização do Lodo gerado no processo de EC pela técnica da Difração de Raios-X (DRX) _____	42
5	CONCLUSÕES	44
	REFERÊNCIAS	45

1 INTRODUÇÃO

Os fosfatos são macronutrientes essenciais à vida de plantas e animais e utilizado em larga escala na produção de fertilizantes, ligas metálicas, produtos pirotécnicos, nas indústrias alimentícias e de produtos de limpeza. Porém são crescentes as preocupações ambientais decorrentes do aumento de sua concentração em corpos d'água, especialmente quando relacionado ao processo de eutrofização. De acordo com Esteves (1988) a eutrofização é um fenômeno que ocorre como consequência do aumento da concentração de nutrientes, especialmente fósforo e nitrogênio, nos ecossistemas aquáticos, ocasionando no crescimento descontrolado de algas e plantas aquáticas, e em um efluente com altos níveis de matéria orgânica, microrganismos e toxinas.

Uma das técnicas que vem sendo muito pesquisadas para o tratamento de fosfatos em efluentes é a eletrocoagulação. Tal interesse deve-se ao fato de ser considerada uma alternativa de baixo custo, fácil automação, e atender a alguns dos preceitos da Química Verde, como diminuição do uso de reagentes químicos, e redução da quantidade de lodo formada no processo em comparação aos métodos de coagulação tradicional (AVELLAR et al., 2015).

A eletrocoagulação é um processo eletrolítico que consiste na dissolução de ânodos de sacrifício pela aplicação de corrente elétrica entre eletrodos posicionados em um tanque contendo a solução a ser tratada, com objetivo de gerar agentes coagulantes *in situ*. As primeiras aplicações deste processo no tratamento de esgoto se deram a partir do fim do século XIX na Inglaterra, e início do século XX nos Estados Unidos. Porém em decorrência da necessidade de elevados investimentos e ao alto custo da energia elétrica à época, seu uso foi descontinuado naquele momento (NASCIMENTO, 2018).

Apenas a partir da segunda metade do século XX, com o enrijecimento dos padrões de lançamento de águas residuárias ao redor do mundo, que as tecnologias eletroquímicas recuperam sua importância. Hoje, existem empresas utilizando a eletrocoagulação na recuperação de metais, tratamento de água potável, e águas residuais oriundas da produção de curtume, galvanoplastia, processamento têxtil, dentre outros (SONG et al., 2017; CHEN, 2004; MURUGANANTHAN, 2004).

Diversas pesquisas reportam vantagens da eletrocoagulação em comparação à coagulação tradicional, tais como maior rapidez na remoção de contaminantes

orgânicos, redução no uso de reagentes químicos, menor produção de lodo, facilidade de automação, custos operacionais reduzidos e maior combinação de processos envolvidos, como coagulação, floculação e flotação. Dentre as desvantagens podem ser citados os custos com eletricidade, passivação e necessidade de reposição dos eletrodos ao longo do tempo, além da limitação ao tratamento de soluções com condutividade elétrica (PEREIRA, 2020).

Outra questão crítica relacionada ao fósforo é a crescente escassez de suas jazidas, e o reflexo disso para a agricultura mundial. Segundo a *United States Geological Survey* (USGS,2019) são consumidos anualmente mais de 100 milhões de toneladas de fosfatos na forma de fertilizantes, porém suas reservas minerais estão diminuindo globalmente, de modo a se exaurirem dentro de 50 a 100 anos. (VAN DEN BERG et al., 2011).

Uma forma para solucionar ou atenuar este problema é a recuperação do fósforo presente no esgoto sanitário. Existem várias tecnologias utilizadas para o processo de recuperação, sendo a precipitação química uma das mais conhecidas. Neste processo são utilizados sais metálicos como reagentes que induzem a formação e subsequente precipitação de cristais fosfáticos. Através do processo de eletrocoagulação, estes reagentes podem ser formados in situ, induzindo da mesma forma a precipitação de cristais fosfáticos a partir do esgoto sanitário (CARMONA, 2017; PARSONS; SMITH, 2008 *apud* CASTRO,2014).

Neste trabalho foi avaliada a eficiência da eletrocoagulação na remoção de fosfato de efluente sintético e a capacidade de recuperação deste nutriente presente no lodo de reator em escala de bancada.

1.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral do trabalho é avaliar a aplicação da eletrocoagulação (EC) utilizando eletrodos de cobre (Cu) na remoção de fosfato (PO_4^{3-}) em solução aquosa, além da capacidade de recuperação deste nutriente a partir do lodo resultante da operação.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para o cumprimento do objetivo geral foram propostos os seguintes objetivos específicos:

- Realizar estudos cinéticos da remoção de fosfato variando as concentrações desse nutriente em solução aquosa.
- Determinar experimentalmente condições otimizadas de densidade de corrente e pH para remoção do fosfato dissolvido em solução aquosa;
- Obter a equação do modelo na condição ótima e validar experimentalmente o modelo, e;
- Caracterizar as fases que compõem o lodo resultante do processo da EC.

1.3 JUSTIFICATIVA

A reflexão acerca da remoção e reaproveitamento do fósforo (fosfato) presente nos esgotos é urgente e de extrema importância. O despejo de quantidades indevidas deste nutriente nos corpos d'água causa o fenômeno da eutrofização, o que pode incorrer em problemas de abastecimento devido à perda na qualidade da água, entupimento de tubulações de captação, dentre outros.

Além disso, em decorrência da crescente escassez de jazidas minerais de fósforo, métodos alternativos para sua obtenção têm se tornado cada vez mais atrativos.

Com o objetivo de atrair atenção para o tema, e amparado em conceitos da Química Verde e de Economia Circular, neste trabalho foi avaliada a eficiência do processo de eletrocoagulação na remoção de fosfato. Além disso, foi avaliada a capacidade de recuperação desse nutriente a partir do lodo gerado na eletrocoagulação.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Panorama Global do uso do fósforo

2.1.1 Ciclo do fósforo

O fósforo é um elemento essencial para os seres vivos, especialmente por ser um componente fundamental nos processos energéticos das células, na composição das moléculas dos ácidos ribonucleico (RNA) e desoxirribonucleico (DNA), além de ossos e dentes. Segundo Kormondy (1976) citado por Braga (2005), o fósforo aparece nos organismos em proporção superior aos outros elementos, quando comparado com sua participação nas fontes primárias. Além disso, os fosfatos, grupos de compostos derivados do fósforo, são utilizados em larga escala na agricultura, indústria alimentícia e em produtos de higiene e de limpeza.

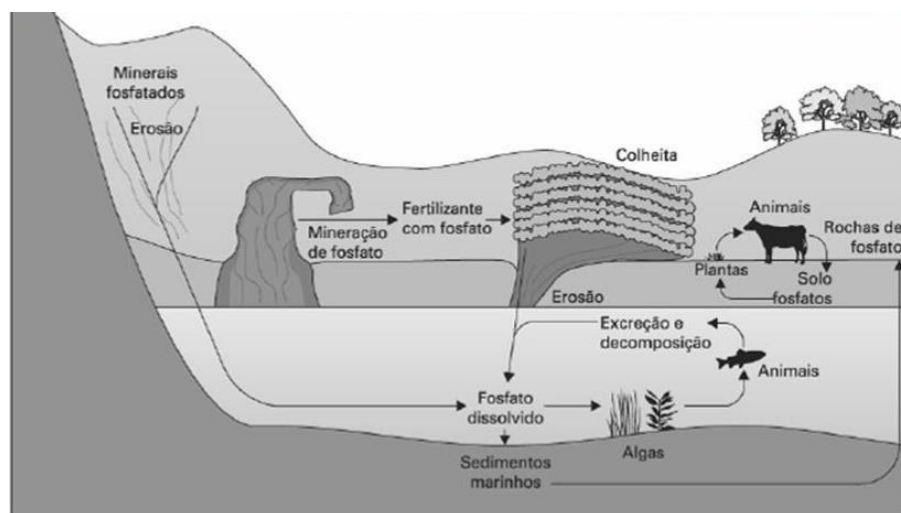
Como o ciclo do fósforo é fundamentalmente sedimentar, seus principais reservatórios são formados na litosfera entre 5 a 100 Km de profundidade, porém sua exploração é viável apenas em pequenas profundidades. Em geral, parte do que é minerado e utilizado pelos produtores é carregada para os corpos d'água e por fim aos oceanos, onde é consumido pelo fitoplâncton ou depositado em grandes profundidades (BRAGA, 2005).

Porém o retorno do fosfato para os ecossistemas terrestres a partir dos oceanos é insuficiente para compensar a quantidade que se perde, devido ao fato do principal mecanismo de reposição ser a predação dos peixes por animais terrestres, como aves e mamíferos. Um exemplo são os depósitos de guano (fosfato de cálcio oriundo do excremento de aves marinhas) existentes no Peru e no Chile (BRAGA, 2005).

Outra forma de ocorrer novas formações de jazidas de fósforo na superfície terrestre é pelo levantamento de depósitos profundos em decorrência do movimento de placas tectônicas, porém este fenômeno impacta menos nos índices de retorno (BRAGA, 2005). Desta maneira, há crescente escassez de suas jazidas minerais, o que leva a um alerta global sobre a criticidade desse material como limitante à produção primária e a sua inclusão na lista de matérias-primas críticas da União Européia (BERG, 2011).

Na Figura 1 é apresentada uma representação esquemática do ciclo do fósforo.

Figura 1 – Ciclo do Fósforo



Fonte: Braga (2005)

2.1.2 Potencial poluente e a eutrofização dos corpos d'água

O excesso de fósforo no ambiente pode provocar diversos impactos negativos, com especial referência à qualidade das águas. A eutrofização é um processo de contaminação das águas com nutrientes necessários ao crescimento da vida, que ocorre naturalmente dentro da sucessão ecológica dos ecossistemas. Quando não há grande influência dos fatores antropogênicos, a eutrofização ocorre de maneira bastante lenta. No entanto este processo vem se acelerando em bacias onde a influência humana é intensa, como próximo de zonas industriais, agrícolas e urbanas (BRAGA, 2005).

A eutrofização acelerada causa inúmeros efeitos negativos devido a não permitir que as características morfológicas do ecossistema acompanhem seu ritmo. Um abrupto aumento na concentração de nutrientes acarreta na proliferação de algas na camada superficial, e de microrganismos decompositores na camada inferior devido à quantidade de matéria orgânica a ser decomposta (BRAGA, 2005).

Nestes casos acaba ocorrendo competição dos peixes com os decompositores pelo oxigênio disponível, resultando na morte das espécies menos

resistentes. A consequência é um ambiente de baixa biodiversidade, baixas concentrações de oxigênio dissolvido e pouca penetração de luz. A água adquire sabor e odor desagradáveis, diminuição da transparência, alterações no pH e maior presença de agentes patogênicos.

De acordo as resoluções do CONAMA 357 de 17/3/2005, que estabelece os padrões mínimos de qualidade dos corpos d'água, os limites máximos permitidos do fósforo total variam de 0,030 mg/L a 0,15 mg/L em mananciais de água doce.

O CONAMA não estabelece padrões para o lançamento de fósforo nos corpos d'água, deixando isso cargo dos órgãos ambientais competentes. Como consequência, apenas três estados utilizam padrão de lançamento de fósforo, Santa Catarina, Rio de Janeiro e Rio Grande do Sul. O estado do Rio de Janeiro é o que possui o parâmetro de lançamento de fósforo total em corpos d'água mais restritivo, de 1 mg/L. Este limite está disposto na Deliberação CECA n° 1007: NT FEEMA 202.R – 10.

2.2 Tratamento de efluentes por eletrocoagulação

A eletrocoagulação é um processo eletrolítico que consiste na dissolução de ânodos de sacrifício pela aplicação de corrente elétrica entre os eletrodos posicionados em um tanque contendo a solução a ser tratada, com objetivo de gerar agentes coagulantes *in situ*.

A passagem de corrente faz com que sejam formados íons metálicos por oxidação anódica, e simultaneamente íons hidroxila e gás hidrogênio por redução catódica. Os íons metálicos gerados agem como agentes coagulantes, que em meio aquoso formam hidróxidos metálicos neutros pouco solúveis em determinada faixa de pH, ou espécies iônicas complexas. Os hidróxidos metálicos atraem substâncias e partículas presentes no meio formando agregados de maior dimensão no processo de floculação. Estes agregados sedimentam ou são carregados até a superfície por bolhas de gás hidrogênio no processo chamado de flotação (AVELLAR et al., 2015; ALGERI, et al., 2017; RIBEIRO DA SILVA, et al., 2017).

De maneira geral, essas reações podem ser representadas conforme a Reações 1 e 2.

- Oxidação anódica



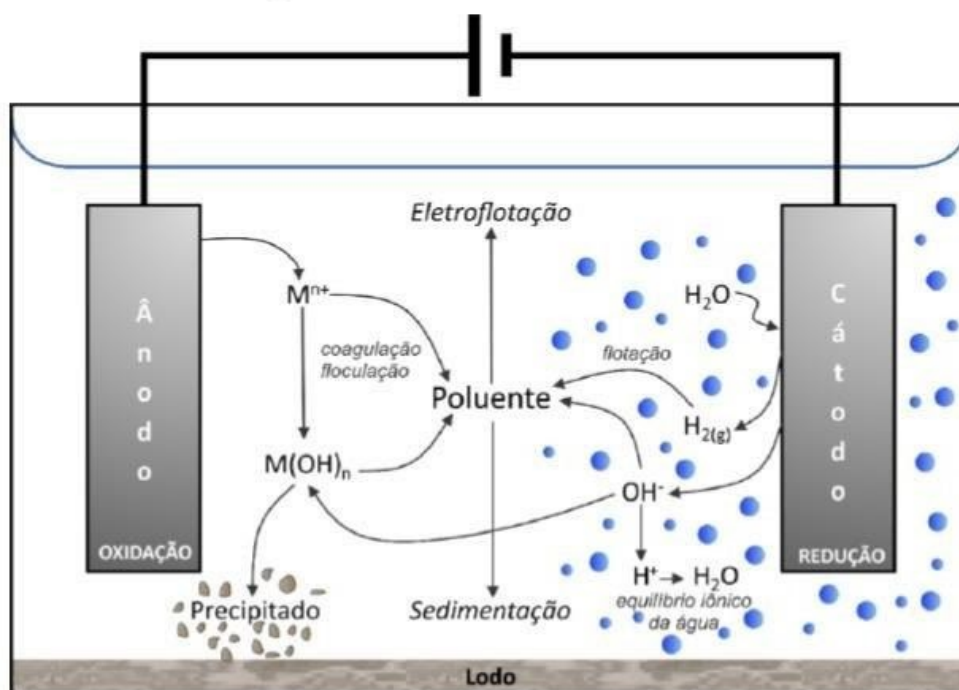
- Redução catódica



Em que: Z é o número de elétrons transferidos na dissolução anódica.

Os mecanismos envolvidos na eletrocoagulação estão descritos na seção 2.2.1 e ilustrados na Figura 2.

Figura 2 – Processos envolvidos na eletrocoagulação



Fonte: Pereira (2020)

Desta forma, nos processos de EC utilizando eletrodos de cobre são formados íons Cu^{2+} por oxidação eletroquímica, que por sua vez podem reagir com os radicais OH^{-} resultantes da redução catódica, formando espécies monoméricas $Cu(OH)_2$ dependendo do pH do meio reacional, conforme apresentado nas Reações 3 e 4.

- Oxidação eletroquímica do cobre



- Formação de hidróxido de cobre



2.2.1 Mecanismos envolvidos

2.2.1.1 Coagulação e Floculação

A coagulação e a floculação podem ser entendidas como duas fases subsequentes de um processo de remoção de colóides que são partículas de ordem nanométrica em suspensão na água, causando cor e turbidez. Estas partículas coloidais possuem propriedades eletrostáticas que criam uma força de repulsão que impede de se aglomerarem ou sedimentarem (RICHTER, 2009).

A coagulação tem por finalidade reduzir as forças que mantêm separadas as partículas em suspensão por meio da adição de agentes químicos, de modo a possibilitar sua agregação. Na floculação estas partículas desestabilizadas colidem e se aglomeram em agregados maiores denominados flocos pelo efeito do transporte do fluido (RICHTER, 2009).

Segundo DI BERNARDO (1993) a formação de precipitados na coagulação/floculação depende principalmente da dosagem de coagulante, do pH e temperatura da mistura, e da concentração de alguns tipos de íons na água.

Os coagulantes mais utilizados nos processos de tratamento de água são sais de alumínio e ferro no Brasil, especialmente o sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$). Porém há estudos reportados na literatura sobre a utilização de outros sais, como de zinco e cobre, ou ainda polímeros orgânicos, sílica ativada e bentonita.

2.2.1.2 Flotação a ar dissolvido

A flotação é um processo de separação dos componentes de uma mistura heterogênea, baseada na capacidade relativa dos materiais de flutuar. É uma técnica usada há mais de 100 anos na indústria da mineração para separação de minérios, mas que só começou a ser aplicada para o tratamento de água e esgoto no início da década de 1980 no mundo, e 1990 no Brasil (RICHTER, 2009).

A flotação a ar dissolvido é o fenômeno onde partículas sólidas têm sua densidade reduzida pela adesão à bolhas de ar, e flutuam para a superfície do líquido. Quanto menor o diâmetro das bolhas, mais eficiente é o processo de flotação. Um exemplo segundo Richter (2009) é o dos flocos de sulfato de alumínio e de ferro, que tem normalmente densidade aproximada de 1,003 g/cm³, mas com o ar incorporado na solução sua densidade se reduz a valores entre 0,98 g/cm³ e 0,99 g/cm³.

2.2.2 Parâmetros intervenientes na eletrocoagulação

2.2.2.1 Corrente elétrica e densidade de corrente

A corrente elétrica (*i*) e a densidade de corrente (*j*) são parâmetros importantes no processo de eletrocoagulação. Segundo Hakizimana et al. (2017), a densidade de corrente é determinante na produção das espécies coagulantes e gases nos eletrodos, impactando na eficiência dos mecanismos de coagulação, floculação e flotação.

A relação entre corrente elétrica e densidade de corrente é descrita na Equação 1.

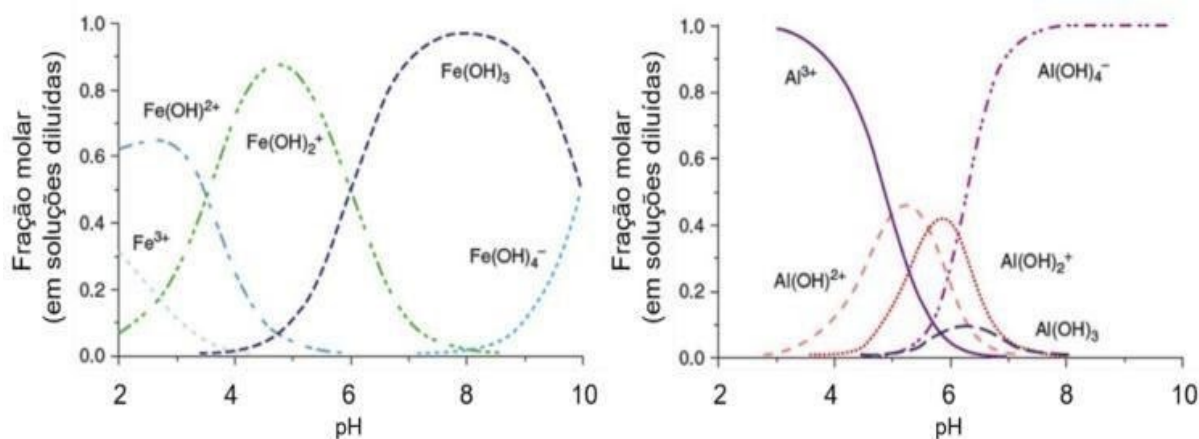
$$j = i/S \tag{1}$$

Em que: *j* é dado em (mA/cm²), *i* em (mA) e *S* é a área do eletrodo em (cm²).

2.2.2.2 pH

O pH da solução é um fator importante na eletrocoagulação, pois controla a proporção das espécies hidrolisadas liberadas na solução. Dessa forma, a eficiência dos processos de coagulação, floculação e flotação muda de acordo com o pH da mistura (MALAKOOTIAN et al., 2010). Na Figura 3 é ilustrada a fração de espécies hidrolisadas formadas em função do pH para eletrodos de ferro e alumínio, pois apesar do presente trabalho utilizar eletrodos de cobre, trabalhos de coagulação utilizando sais de cobre são recentes, e ainda não há muita informação sobre.

Figura 3 - Fração de espécies hidrolisadas formadas em função do pH, em eletrodos de Al e Fe.



Fonte: Adaptado de (DUAN; GREGORY, 2003).

2.2.2.3 Condutividade elétrica

A eficiência da densidade de corrente na produção de espécies coagulantes e gases é relacionada com a condutividade e a força iônica da solução. O aumento na condutividade da solução leva a diminuição da resistência ôhmica, permitindo maior eficiência na condução de cargas elétricas e consequentemente otimização dos mecanismos de eletrocoagulação. Uma maior condutividade elétrica também pode acarretar na redução do tempo de tratamento, e em menores custos com energia (CHOU, 2010; HAKIZIMANA et al., 2017).

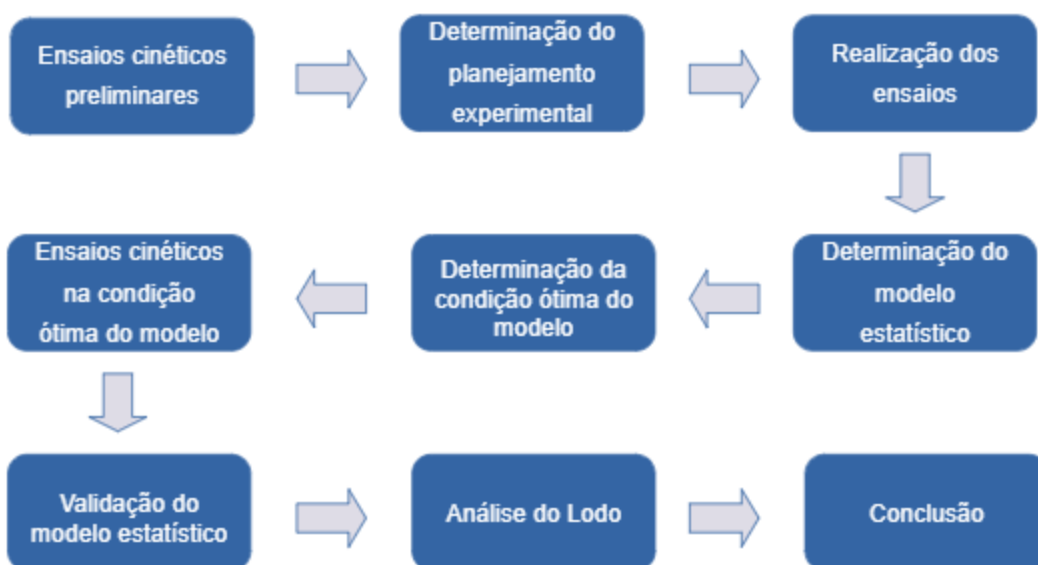
É comum a adição de sais, especialmente o cloreto de sódio, no tratamento de soluções pouco condutoras para torná-las mais eletrolíticas. Para o bom

funcionamento de reatores de eletrocoagulação é recomendado que ao menos 20% dos ânions presentes sejam de Cl^- (COMNINELLIS et al., 2010; CHEN, 2004).

3 METODOLOGIA

Este trabalho foi realizado no Laboratório de Saneamento (LabSan) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR, câmpus Curitiba, sede Ecoville. Na Figura 4 é apresentado um fluxograma das etapas componentes deste TCC.

Figura 4 – Etapas de execução do trabalho.



Fonte: Autoria própria (2021).

Os ensaios foram realizados em um reator em escala de bancada (2 L). Inicialmente foram realizados ensaios cinéticos preliminares com o propósito de verificar o funcionamento do sistema de eletrocoagulação na remoção das seguintes concentrações de fosfato (mg/L $\text{PO}_4 - \text{P}$) em solução aquosa: 10 mg/L, 25 mg/L, 50 mg/L, e 75 mg/L.

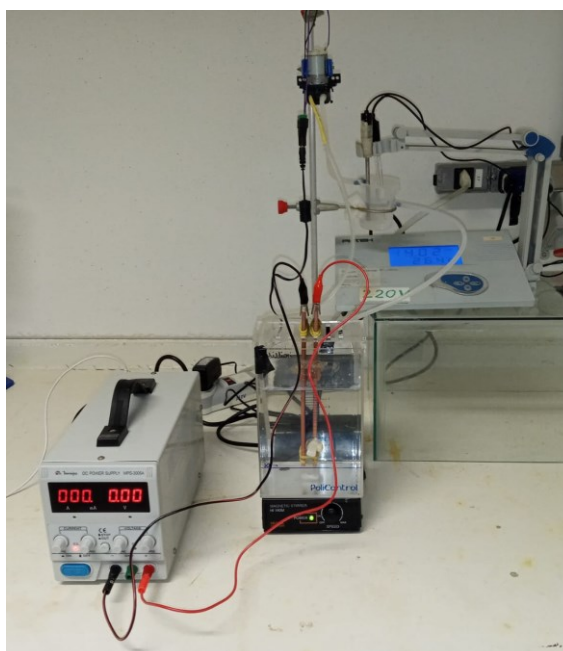
3.1 Aparato experimental

O aparato experimental é apresentado na Figura 5, e foi composto por:

- Um jarro do equipamento de teste de jarros em plexiglass (2 L);

- 2 eletrodos de cobre eletrolítico, com 20 cm de altura, 5 cm de comprimento e 0,5 cm de espessura, separados a 3 cm um do outro por suporte de acrílico, de modo a não se tocarem. A altura submersa dos eletrodos foi de 10 cm;
- Uma fonte de corrente contínua (Mps-3005, Minipa) com capacidade máxima de 5 A de corrente e 30 V de diferença de potencial. Foram conectados um pólo da fonte em cada eletrodo de modo a viabilizar a eletrólise do efluente a ser tratado.
- Um béquer de 50 ml onde eram medidos o pH e a temperatura do efluente;
- Uma bomba peristáltica (NKP-DCL-B08D, Kamoer) com potência de 5W e fluxo de 47 ml/min, utilizada bombear o efluente até o béquer;
- Um mini agitador magnético (115v – HI910M-1).

Figura 5 – Aparato experimental utilizado nos ensaios de EC.



Fonte: Aatoria própria (2021).

Os ensaios foram realizados de acordo com um planejamento experimental de Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), utilizando a metodologia de superfície de resposta para otimizar as condições do processo. Os parâmetros

utilizados no DCCR foram pH da solução e densidade de corrente nos eletrodos (Tabela 1).

Tabela 1 – Níveis codificados e reais das variáveis utilizadas no DCCR.

Fatores	(-1,414)	(-)	0	(+)	(1,414)
Densidade de Corrente (mA/cm ²)	1,12	1,61	2,80	3,98	4,47
pH	4,00	4,88	7,00	9,12	10,00

Fonte: Autoria própria (2021)

No planejamento estatístico foram escolhidos valores para pH de acordo com Ozyonar e Aksoy (2016) e para densidade de corrente de acordo com Omwene e Kobya (2018). A variável resposta pesquisada é a remoção de fosfato. O planejamento fatorial 2ⁿ foi feito com níveis (-1 e +1), pontos estrela (-1,414 e +1,414) e duplicata no ponto central (0), resultando em 10 ensaios (4 ensaios nos pontos negativo e positivo, 4 nos pontos axiais e 2 no ponto central), cujas combinações de variáveis codificadas e decodificadas estão dispostas na Tabela 2.

Tabela 2 – Matriz do delineamento experimental.

Ensaio	Variáveis codificadas		Variáveis decodificadas	
	Densidade de corrente (mA/cm ²)	pH	Densidade de corrente (mA/cm ²)	pH
1	(-)	(-)	1,61	4,88
2	(+)	(-)	3,98	4,88
3	(-)	(+)	1,61	9,12
4	(+)	(+)	3,98	9,12
5	(-1,414)	0	1,12	7,00
6	(+1,414)	0	4,47	7,00
7	0	(-1,414)	2,80	4,00
8	0	(+1,414)	2,80	10,00
9	0	0	2,80	7,00
10	0	0	2,80	7,00

Fonte: Autoria própria (2021)

A partir dos resultados coletados nos ensaios foi gerado um modelo estatístico com nível de significância de 95% com o uso do *software* estatístico *Statistica 10.0* (licença gratuita para período de 30 dias). Para a determinação do modelo foram verificados os fatores significativos com base nos gráficos de Pareto. Utilizando a função desejabilidade do software foram determinados os valores do par ótimo de pH e densidade de corrente na otimização da remoção do fosfato de efluente sintético por eletrocoagulação. Com isto foi realizada a validação do modelo em duplicata, na condição ótima do par pH e densidade de corrente pela comparação dos resultados preditos e experimentais a serem obtidos nesta condição.

Os ensaios foram realizados em solução aquosa de KH_2PO_4 (Fosfato monopotássico), com duração de 60 minutos. Cloreto de sódio (NaCl) foi utilizado como eletrólito suporte para aumentar a condutividade da solução. Posteriormente à validação do modelo estatístico foram feitos estudos cinéticos na condição ótima do modelo, onde se verificaram os ajustes dos dados em modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

Nesta condição ótima foi feita a verificação da formação de sólidos fosfáticos, a partir da coleta e secagem em estufa do lodo resultante do processo de eletrocoagulação.

No desenvolvimento deste trabalho foram utilizados os seguintes equipamentos:

- Espectrofotômetro UV – Vis (DR 5000, HACH) para análises de fosfato;
- pHmetro (pH100, pHTek) para aferições de pH e temperatura;
- Estufa (Modelo 2, Medclave) para secagem do lodo;
- Difratorômetro de RaiosX–DRX(XRD-7000, Shimatzu Co) para caracterização do lodo produzido.

3.2 Métodos Analíticos

As análises realizadas, os métodos de análise e as referências estão dispostos na Tabela 3.

Tabela 3 - Análises físico-químicas realizadas no projeto.

Parâmetro	Método de Análise	Nº do método	Referência
pH	Potenciométrico	4500_H+	APHA (2012)
Temperatura (°C)	Potenciométrico	2550_B	APHA (2012)
Fosfato (mg/L)	Colorimétrico	4500_P	APHA (2012)

Fonte: Autoria própria (2021)

3.2.1 Curva analítica do fósforo

Foi preparada a curva analítica do fósforo na forma de fosfato de acordo com a metodologia 4500-P I do APHA (2012) e de Pompêo; Moschini-Carlos (2003) com pontos da curva analítica nas concentrações de 1,23, 2,46, 4,92, 7,40, 9,84, 12,3, 14,76 e 17,22 mg/L de PO_4^{-3} em triplicata. A leitura da absorbância nas amostras foi feita no espectrofotômetro UV – Vis (DR 5000, HACH) no comprimento de onda de 882 nm.

Foram determinados os limites de quantificação e de detecção, bem como a sensibilidade do método. A curva analítica foi a ferramenta usada na determinação da concentração de PO_4^{-3} presente nas amostras brutas e tratadas do efluente sintético.

3.2.2 Caracterização do lodo gerado no processo de eletrocoagulação pelo método da Difractometria de Raios-X (DRX)

A secagem do lodo coletado foi feita em estufa a uma temperatura de 105°C por 24 horas conforme sugerido nos estudos de Omwene (2018). Posteriormente a caracterização dos sólidos resultantes foi realizada por difratometria de raios X. Este ensaio foi realizado no Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais (CMCM) do Departamento Acadêmico de Mecânica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, campus Curitiba, sede Centro.

O difratômetro de Raios X foi operando a 30 kV, 30 mA, e temperatura ambiente. Os parâmetros dos ensaios foram: 2θ variando de 5° a 100°, passo angular de 0,02° e velocidade de varredura de 2°/min. A análise dos resultados foi realizada com auxílio do software X'Pert Highscore Plus (durante o período da licença gratuita).

3.3 Eficiência na remoção do fosfato

A eficiência na remoção do fosfato (η) é dada pela Equação 2 a seguir:

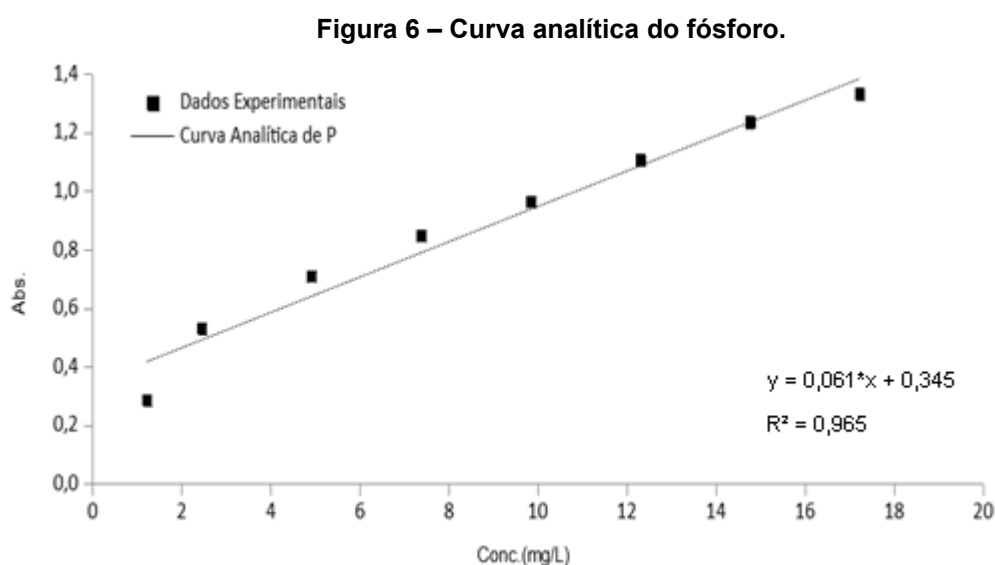
$$n (\%) = [100 * (C_o - C_e)]/C_o \quad (2)$$

Em que C_o é a concentração inicial de fosfato dissolvido, e C_e é a concentração final após o processo de eletrocoagulação.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Curva analítica do fósforo

A curva analítica do fósforo utilizada durante a realização dos ensaios é apresentada conforme a Figura 6.



Fonte: Autoria própria (2021).

Pela curva analítica utilizada para a aferição das concentrações de fosfato nas etapas deste estudo, foi possível obter os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) que resultaram em 0,076 mg/L e 0,252 mg/L respectivamente, de acordo com o cálculo proposto por ANVISA (2003), conforme apresentado nas Equações 3 e 4, em que DP é o desvio padrão amostral dos brancos da curva de calibração e IC é a inclinação da curva de calibração.

$$LD = (3 * DP)/IC \quad (3)$$

$$LQ = (10 * DP)/IC \quad (4)$$

Na Tabela 4 são apresentados os parâmetros obtidos pela regressão linear da curva analítica de fósforo preparada:

Tabela 4. Parâmetros obtidos pela regressão linear da curva analítica.

	R ²	Coefficiente Angular	Coefficiente Linear	LQ (mg/L)	LD (mg/L)
Curva Analítica	0,9658	0,0606	0,3453	0,076	0,252

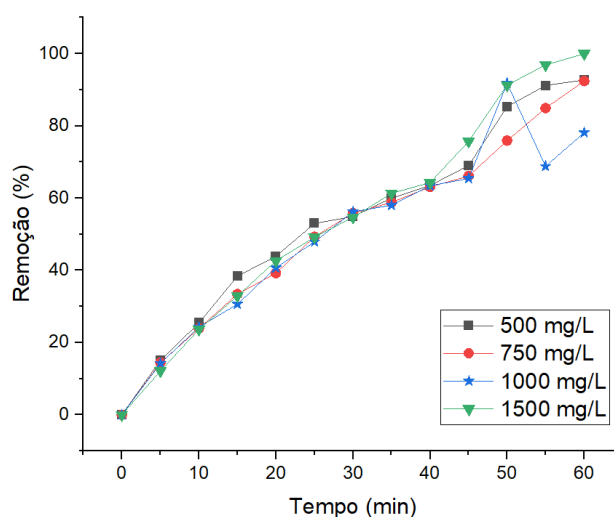
Fonte: Autoria própria (2021)

4.2 Ensaios de avaliação das condições experimentais

4.2.1 Efeito da concentração de cloreto de sódio (NaCl)

O efeito da concentração do cloreto de sódio na remoção de fosfato pelo processo de EC foi estudado nas concentrações de NaCl de 500, 750, 1000 e 1500 mg/L, pH inicial (pHi) de 7,00, densidade de corrente 4,47 mA/cm², e concentração inicial de PO₄⁻³ de 50 mg/L. As variações no percentual de remoção de fósforo ao longo do tempo, em razão da concentração de NaCl na solução suporte é dada na Figura 7.

Figura 7 – Efeito da concentração de NaCl na porcentagem de remoção de fosfato.



Fonte: Autoria própria (2021).

Como observado na Figura 7, foram encontradas eficiências de remoção entre 78% e 100%. Na literatura científica são relatados vários benefícios ao processo de eletrocoagulação decorrentes da adição de NaCl à solução suporte. Com o aumento

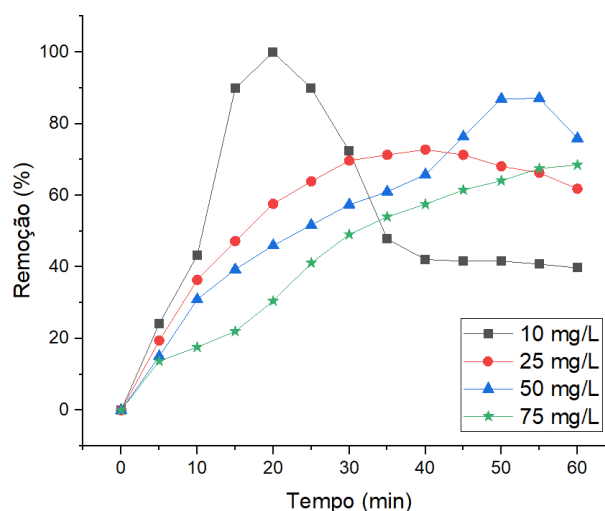
da condutividade gerado, há maior eficiência na condução de cargas entre os eletrodos e conseqüentemente uma otimização dos mecanismos de eletrocoagulação. Além disso, quanto maior concentração de íon cloreto, maior a capacidade de Cl^- para destruir qualquer filme de óxido passivo que tende a se formar no ânodo e limitar sua dissolução, conseqüentemente aumentando a disponibilidade hidróxido de cobre em solução e crescendo a eficiência de remoção de fosfato (CHOU, 2010; SHALABY et al., 2014; HAKIZIMANA et al., 2017).

No entanto, a partir da análise dos dados da Figura 7, não foi verificada relação direta entre a condutividade do eletrólito suporte e a remoção de fosfato. Logo a concentração de NaCl nas etapas seguintes foi de 500 mg/L.

4.2.2 Efeito da concentração inicial de fosfato (PO_4^{3-})

O efeito da concentração inicial do fosfato na remoção de fosfato pelo processo de EC foi estudado nas concentrações iniciais de PO_4^{3-} de 10, 25, 50 e 75 mg/L, pH inicial (pHi) igual a 7,00, densidade de corrente 4,47 mA/cm², e concentração de NaCl de 500 mg/L. As variações na concentração residual de fosfato ao longo do tempo em razão da sua concentração inicial, é dada na Figura 8.

Figura 8 – Efeito da concentração inicial de fosfato na porcentagem de remoção de fosfato.



Fonte: Autoria própria (2021).

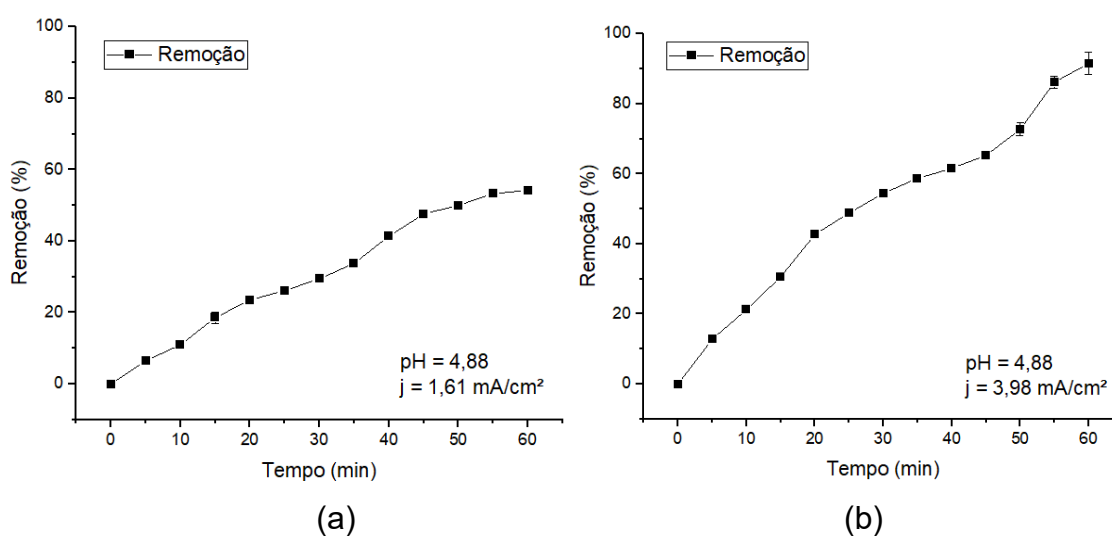
Como observado na Figura 8, foram encontradas eficiências máximas de remoção de 68,5% a 100%. É possível constatar até os 30 minutos do ensaio, que para um mesmo tempo de contato e densidade de corrente, um aumento na concentração inicial de fosfato resulta em diminuição da eficiência de remoção. Este comportamento também foi verificado por Vasudevan et al. (2009), Lacasa et al (2011), e Shalaby et al.(2014).

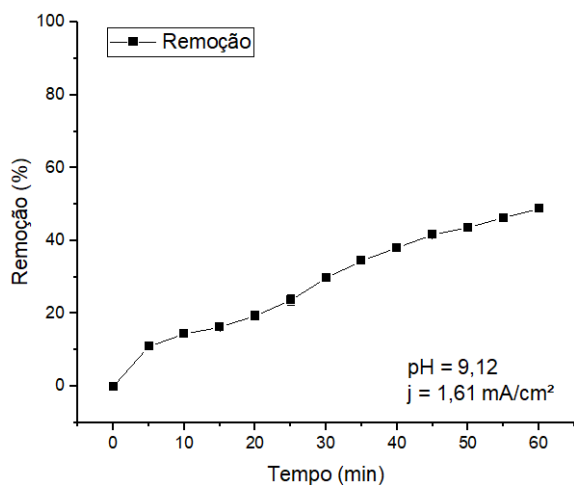
Entretanto, a partir dos 30 minutos de ensaio, foi verificado acréscimo da concentração do fosfato em alguns dos ensaios, sendo este efeito mais significativo nas concentrações mais baixas de PO_4^{-3} . Logo para os ensaios das etapas posteriores deste trabalho, adotou-se a concentração de 50 mg/L de PO_4^{-3} .

4.3 Ensaios do planejamento experimental DCCR para a eletrocoagulação (EC) com eletrodos de cobre (Cu)

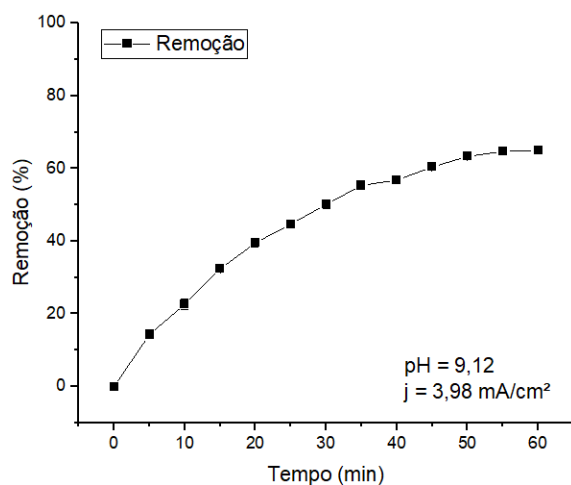
Na Figura 9 são apresentados os gráficos de remoção do fosfato ao longo do tempo, que foram realizados de acordo com o planejamento fatorial apresentado na Tabela 2.

Figura 9 – Porcentagem de remoção de fosfato nos ensaios realizados de acordo com o planejamento fatorial: (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 4, (e) 5, (f) 6, (g) 7, (h) 8, (i) 9 e (j) 10.

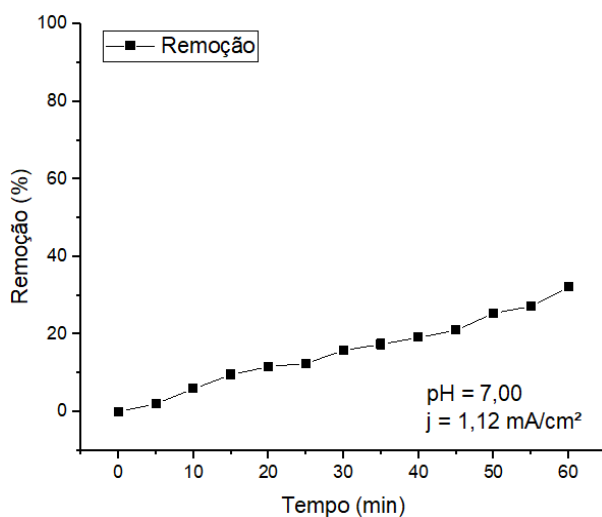




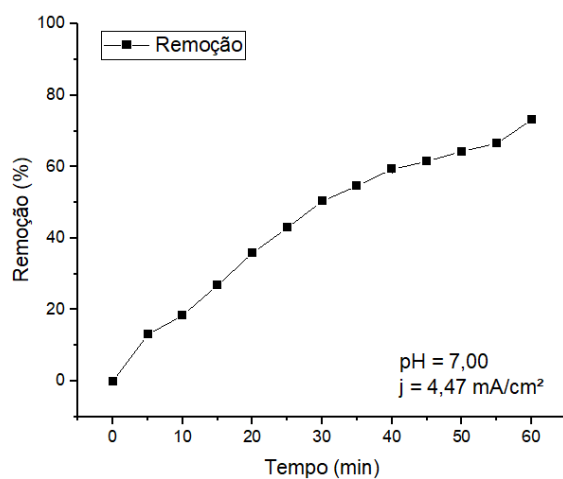
(c)



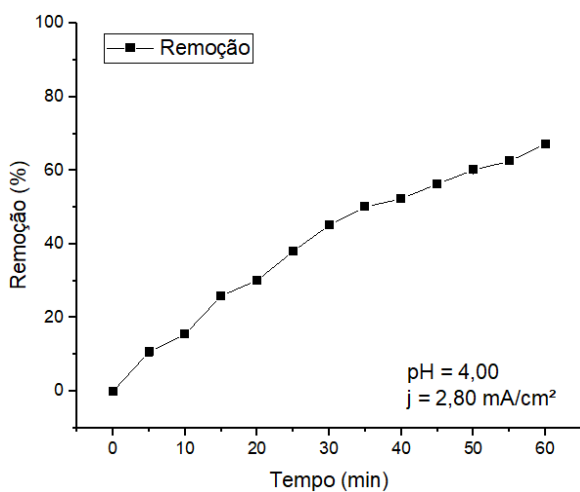
(d)



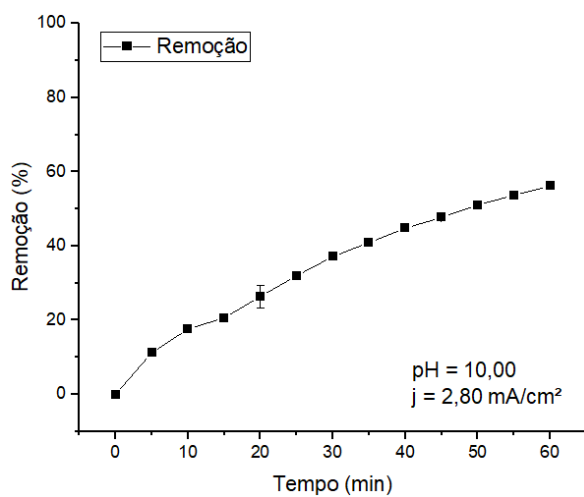
(e)



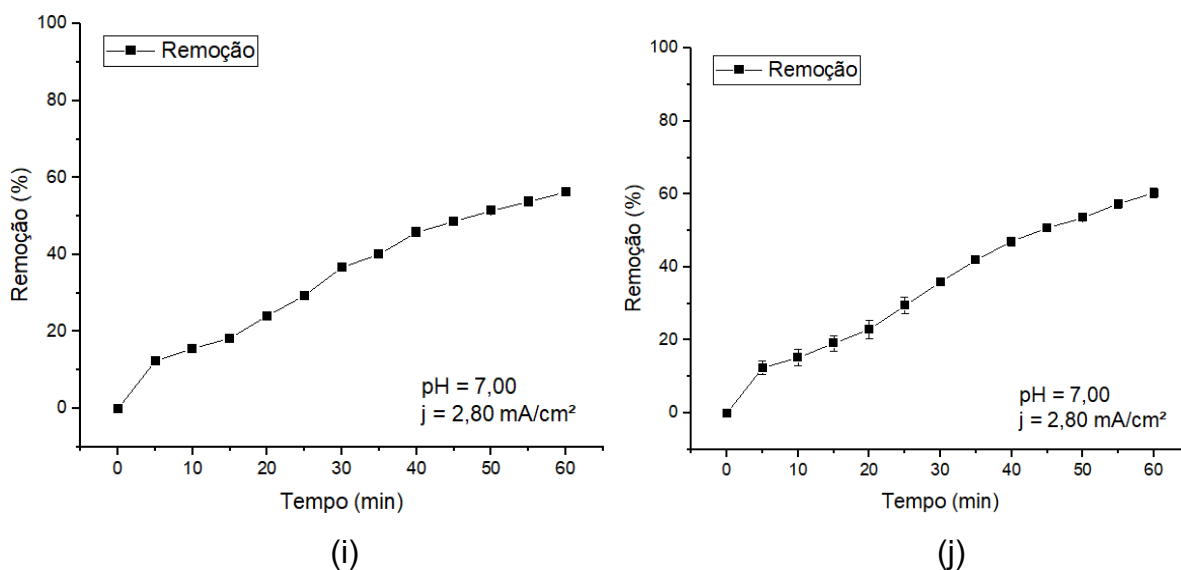
(f)



(g)



(h)



Fonte: Autoria própria (2021).

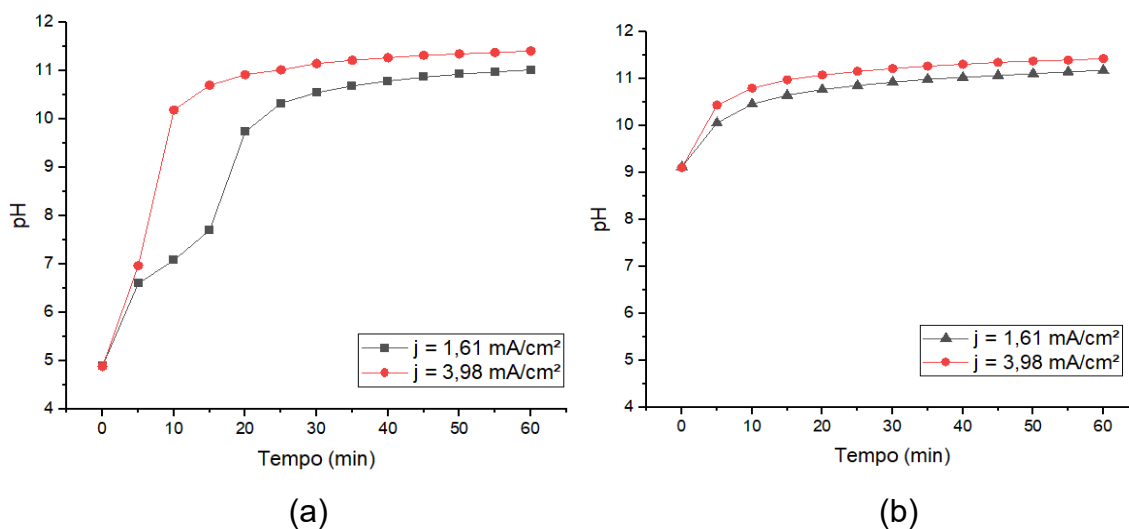
Como observado na Figura 9, a eficiência na remoção de fosfato variou de 32,1% (figura 9.e) a 91,5% (figura 9.b), com máxima remoção observada em $j = 3,98 \text{ mA/cm}^2$ e $\text{pH} = 4,88$, e mínima em $j = 1,12 \text{ mA/cm}^2$ e $\text{pH} = 7,00$.

4.3.1 Monitoramento do pH e temperatura do meio reacional

O pH é um fator chave na eficiência do processo de eletrocoagulação por governar a formação das espécies coagulantes que são liberadas na solução (MALAKOOTIAN et al., 2010). Logo, o pH foi analisado durante os ensaios a fim de verificar seu comportamento durante a EC. O ajuste do pH inicial (pH_i) da solução eletrolítica foi feito utilizando-se H_2SO_4 (1 N) e NaOH (5 N) quando necessário.

Na Figura 10 são apresentadas as variações de pH durante os ensaios de EC com $\text{pH}_i = 4,88$ e $\text{pH}_i = 9,12$ realizados de acordo com o planejamento fatorial apresentado na Tabela 2.

Figura 10– Variações de pH durante os ensaios de EC com (a)pHi= 4,88 e (b)pHi= 9,12.

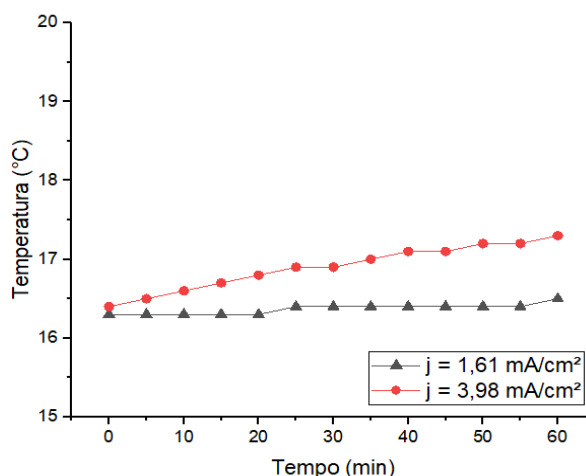


Fonte: Autoria própria (2021).

É possível observar que o valor de pH da solução aumentou ao longo do tempo de EC, tanto nos ensaios com pH inicial ácido quanto nos com pH inicial básico. Além disso, verificou-se que para os maiores valores de densidade de corrente houve um maior incremento no valor do pH. Estes fenômenos podem ser explicados pelo acúmulo de íons hidroxila, que são formados no cátodo durante a EC, e quanto maior a densidade de corrente aplicada, mais OH^- é produzido (SHALABY et al., 2014; HAKIZIMANA et al., 2017).

Na Figura 11 são apresentadas as variações de temperatura durante os ensaios de EC com pH inicial de 4,88, realizados de acordo com o planejamento fatorial apresentado na Tabela 2.

Figura 11 - Variações de temperatura durante os ensaios de EC com pHi = 4,88.



Fonte: Autoria própria (2021).

Conforme observado na Figura 11, para o ensaio de EC com $j = 1,61 \text{ mA/cm}^2$ foi verificado aumento de $0,2^\circ\text{C}$ durante o processo, e para ensaio com $j = 3,98 \text{ mA/cm}^2$ foi observado aumento de $0,9^\circ\text{C}$. O maior incremento da temperatura no ensaio com maior densidade de corrente ocorre pois nele temos aplicada uma maior corrente elétrica entre os eletrodos, e por consequência há uma maior potência elétrica dissipada no efluente.

4.4 Determinação do modelo estatístico

Com base nos resultados dos ensaios da DCCR apresentados na Figura 9, foi construído um modelo estatístico de segunda ordem para avaliar a influência das variáveis pH e densidade de corrente na eficiência da remoção de fosfato. O planejamento experimental, bem como as variáveis decodificadas e a variável resposta são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Fatores experimentais e variável resposta.

Ensaio	Variáveis codificadas		Variáveis decodificadas		Variável Resposta
	Densidade de Corrente (mA/cm^2)	pH	Densidade de Corrente (mA/cm^2)	pH	Remoção de P (%)
1	(-)	(-)	1,61	4,88	54,23
2	(+)	(-)	3,98	4,88	91,54
3	(-)	(+)	1,61	9,12	48,76
4	(+)	(+)	3,98	9,12	64,95
5	(-1,414)	0	1,12	7,00	32,08
6	(+1,414)	0	4,47	7,00	73,15
7	0	(-1,414)	2,80	4,00	67,22
8	0	(+1,414)	2,80	10,00	56,13
9	0	0	2,80	7,00	56,27
10	0	0	2,80	7,00	60,35

Fonte: Autoria própria (2021).

A influência das variáveis pH e densidade de corrente na eficiência da remoção de fosfato da solução, foi avaliada através da análise de efeitos estimados que está representada na Tabela 6.

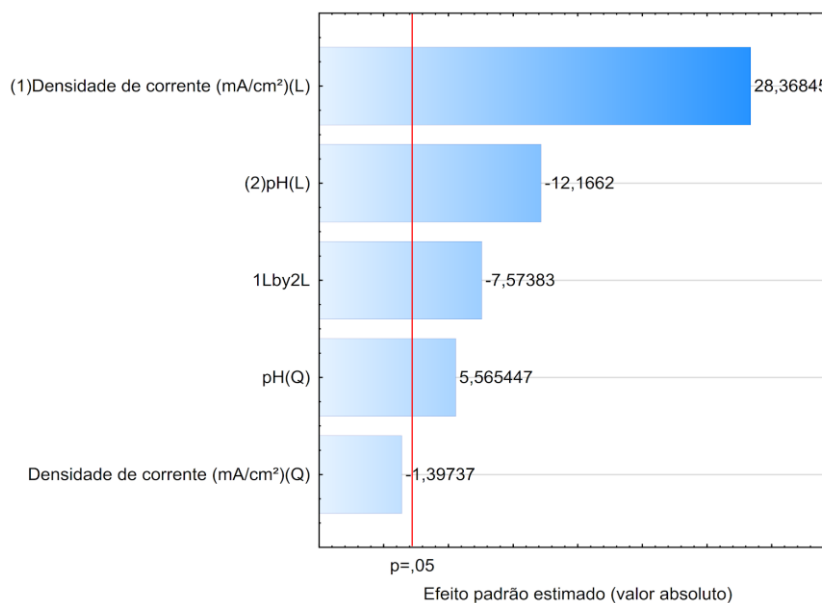
Tabela 6 – Efeitos estimados para remoção de fosfato.

	Efeito	Erro Padrão	T	p-valor
Média/intercepto	58,2977	0,9826	59,3280	0,0000
J	27,8779	0,9827	28,3684	0,0000
j^2	-1,8168	1,3002	-1,3974	0,1898
pH	-11,9558	0,9827	-12,1662	0,0000
pH ²	7,2359	1,3002	5,5654	0,0002
j^*pH	-10,5250	1,3897	-7,5738	0,0000

Fonte: Autoria própria (2021).

Para um fator ser considerado significativo no processo, é necessário um p -valor $< 0,05$ para o nível de confiança de 95%. O p -valor do fator densidade de corrente quadrático é de 0,1898, logo ele deve ser excluído da análise. A representação gráfica dos efeitos na remoção do fosfato pode ser observada no diagrama de Pareto, apresentado na Figura 12.

Figura 12 – Diagrama de Pareto para remoção de fosfato.



Fonte: Autoria própria (2021).

Excluído o fator densidade de corrente quadrático da análise, obtiveram-se novos valores de efeitos estimados, conforme apresentado na Tabela 7.

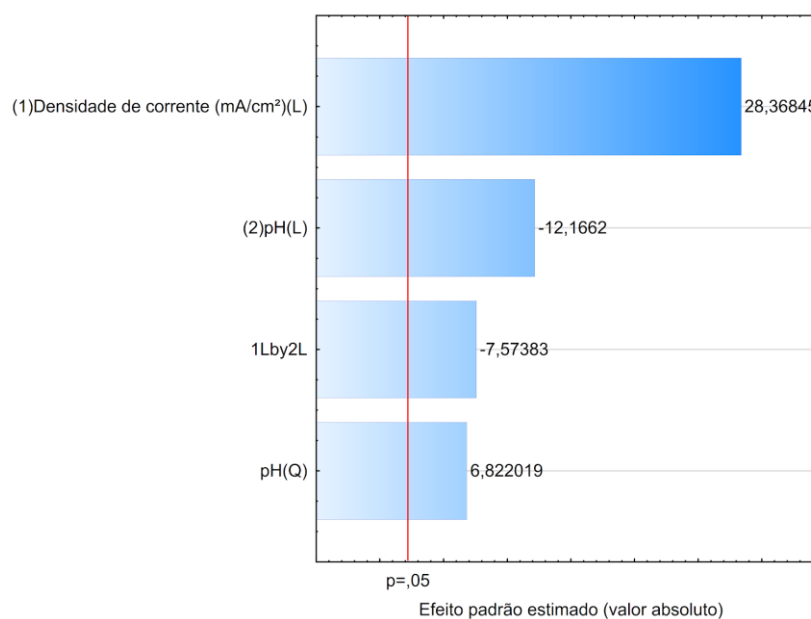
Tabela 7 – Efeitos estimados considerando apenas os valores significativos para remoção de fosfato.

	Efeito	Erro Padrão	T	p -valor
Média/intercepto	57,2597	0,6433	89,0064	0,0000
J	27,8779	0,9827	28,3685	0,0000
pH	-11,9558	0,9827	-12,1662	0,0000
pH ²	8,0143	1,1748	6,8220	0,0000
j*pH	-10,5250	1,3897	-7,5738	0,0000

Fonte: Autoria própria (2021).

Desta forma é possível verificar que todos os fatores foram considerados significativos para o processo (p -valor < 0,05) para o nível de confiança de 95%. A nova representação gráfica dos efeitos no processo, pode ser observada no diagrama de Pareto apresentado na Figura 13.

Figura 13 – Diagrama de Pareto para remoção de fosfato considerando apenas os valores significativos.



Fonte: Autoria própria (2021).

A densidade de corrente ($T = 28,3685$) foi o efeito de maior influência no processo, logo o aumento na densidade de corrente implicou em maior eficiência na remoção do fosfato, corroborando o que foi discutido anteriormente.

O pH resultou em um valor negativo para o T de *Student* ($T = -12,1662$), logo teve efeito inversamente proporcional no processo. Isso indica que as maiores eficiências de remoção foram observadas em pH ácido quando comparadas àquelas obtidas em pH básico.

As demais iterações entre os fatores apresentaram significância no processo ($p\text{-valor} < 0,05$), indicando os efeitos associativos entre os fatores e suas colaborações positivas ou negativas para o modelo.

Para o desenvolvimento da equação do modelo estatístico de 2ª ordem, os coeficientes de regressão são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 – Coeficientes de regressão para o modelo estatístico de remoção de fosfato.

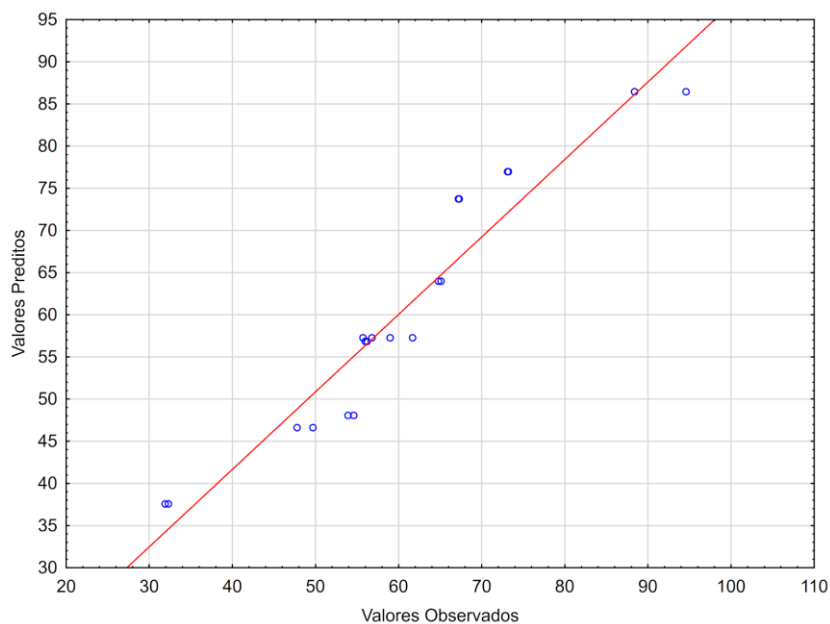
	Coeficiente de regressão	Erro Padrão	T	P-valor
Média/intercepto	57,2597	0,6433	89,0064	0,0000
J	13,9389	0,4914	28,3684	0,0000
pH	-5,9779	0,4914	-12,1662	0,0000
pH ²	4,0072	0,5874	6,8220	0,0000
j*pH	-5,2625	0,6948	-7,5738	0,0000

Fonte: Autoria própria (2021).

Dados os coeficientes de regressão apresentados na Tabela 8, a eficiência de remoção do fosfato no processo pode ser descrita pela Equação 5.

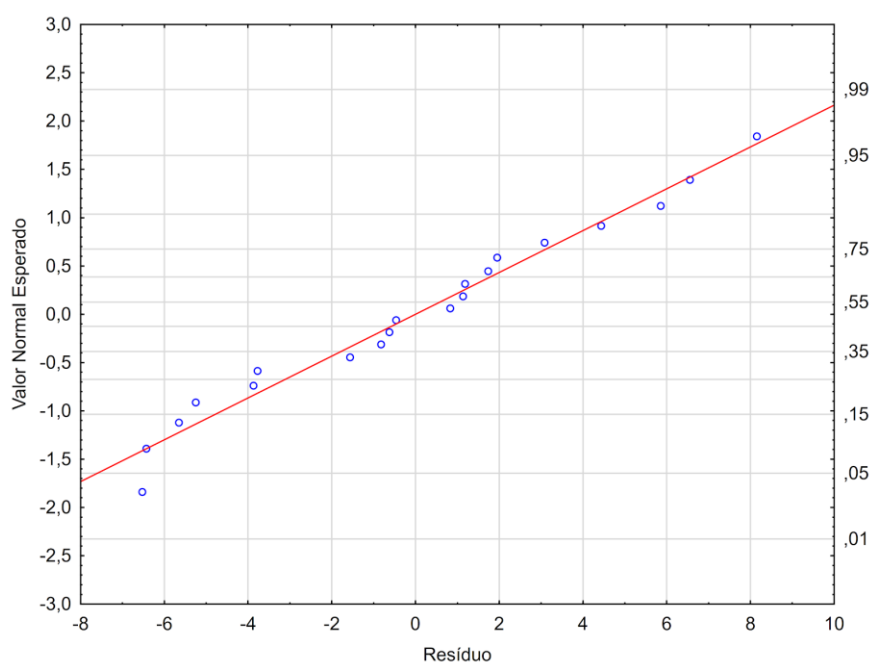
$$z = 57,2597 + (13,9389 * x) + (-5,9779 * y) + (4,0072 * y^2) + (-5,2625 * x * y) \quad (5)$$

O valor do coeficiente de correlação (R^2) é de 0,9191 para o modelo estatístico. Substituindo os valores codificados das variáveis experimentais na Equação 5, foram obtidos os valores preditos pelo modelo para cada ensaio. A correlação entre os valores preditos pela Equação 5 e valores obtidos experimentalmente é dada na Figura 14.

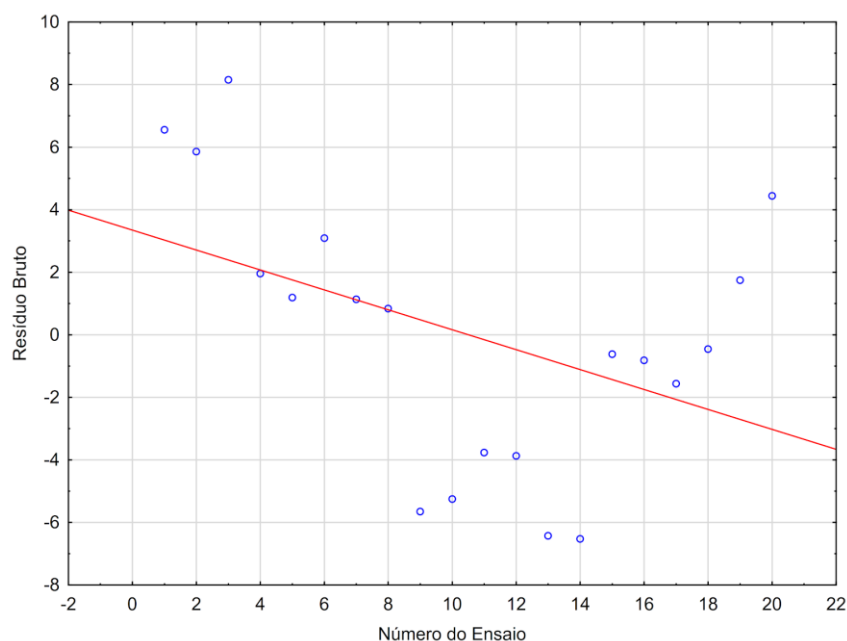
Figura 14 – Valores preditos em função dos valores obtidos para remoção do fosfato.

Fonte: Autoria própria (2021).

Para avaliar a validade do modelo, foram feitas verificações da distribuição dos resíduos em função dos números de ensaios e do valor normal esperado em função dos resíduos, conforme apresentados na Figura 15 e Figura 16 respectivamente.

Figura 15 – Valores normais esperados em função do residual para remoção de fosfato.

Fonte: Autoria própria (2021).

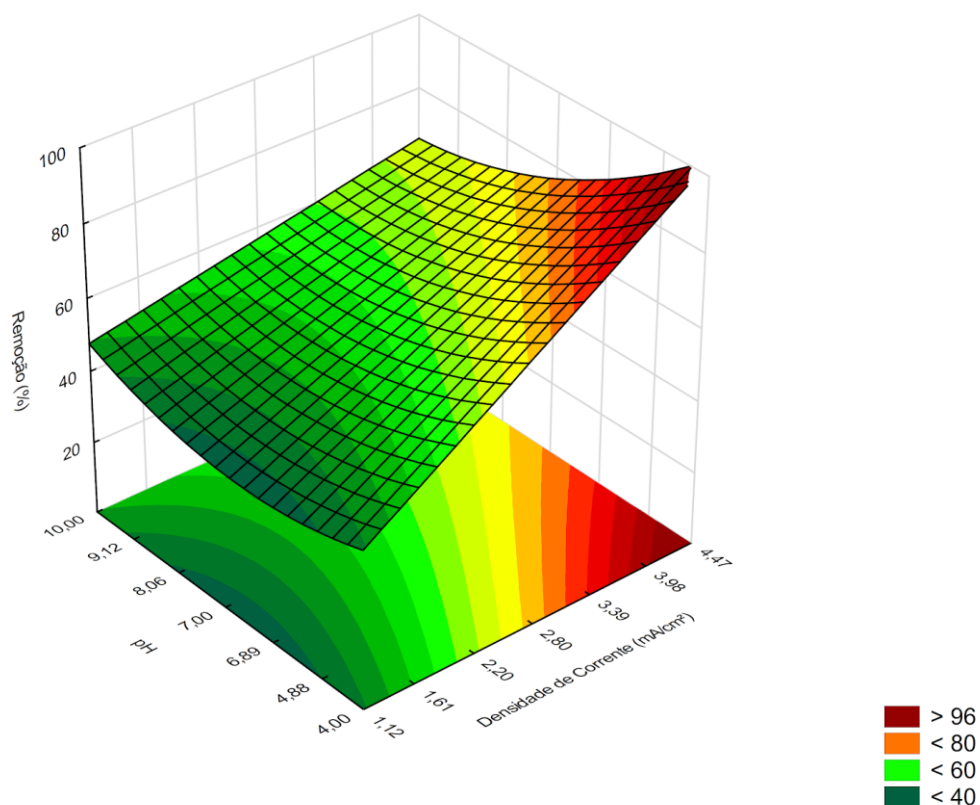
Figura 16 – Resíduos em função do número de ensaios para a remoção de fosfato.

Fonte: Autoria própria (2021).

Na Figura 15 pode ser observada proximidade entre os valores normais esperados e os valores ajustados dos resíduos, corroborando para a validade do modelo. Na Figura 16 nota-se distribuição aleatória dos resíduos em função do número de ensaios. Desta maneira, as exigências estatísticas do modelo de regressão foram atendidas.

A partir da Equação 5 foi construído o gráfico de superfície de resposta, correlacionando as variáveis densidade de corrente e pH, conforme apresentado na Figura 17.

Figura 17 – Superfície de resposta para as eficiências de remoção do fosfato.



Fonte: Autoria própria (2021).

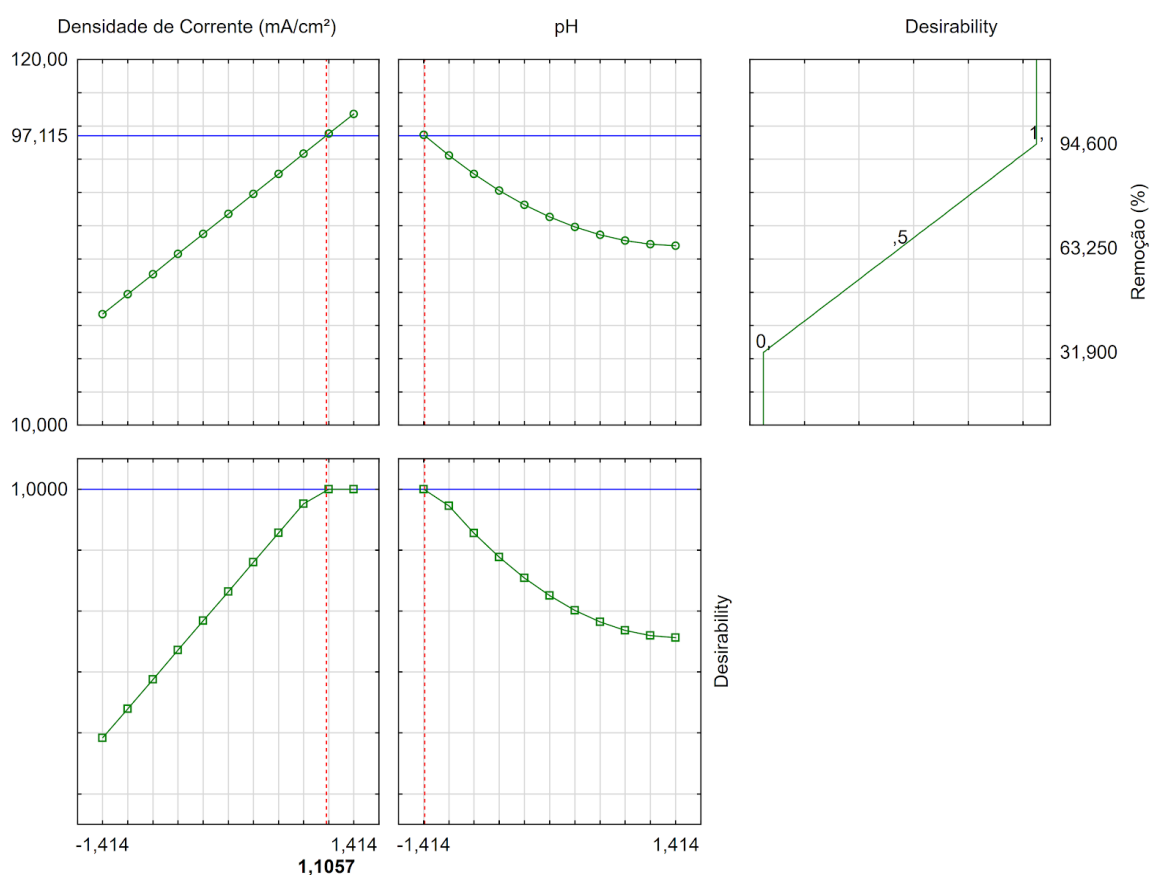
A partir da Figura 17 foi possível observar a combinação das variáveis independentes (densidade de corrente e pH) para cada variável resposta, e verificar as regiões com as maiores eficiências de remoção. As regiões em vermelho dos referidos gráficos representam os pontos de maior remoção de fosfato (superiores a 88%) e as áreas amarelas ou verdes representam os resultados menos satisfatórios (inferiores a 68%).

Através da superfície de resposta, verificou-se que maiores eficiências de remoção foram obtidas quanto maior a densidades de corrente aplicada (superiores a 3,98 mA/cm²) e menor o pH (próximo a pH = 4,00). As menores eficiências foram notadas nos menores valores de densidade de corrente (próximo a $j = 1,12$ mA/cm²) e na faixa de pH de 4,88 a 8,06.

4.4.1 Ensaio na condição ótima e validação do modelo estatístico

A fim de validar o modelo estatístico foi verificada a condição ótima de operação no ensaio de desejabilidade, ou seja, para qual par de valores densidade de corrente e pH o modelo indicou a maior remoção de fosfato. Na Figura 18 são apresentados os gráficos da desejabilidade, e os valores codificados das variáveis densidade de corrente e pH na condição ótima.

Figura 18 – Resultados do ensaio de desejabilidade aplicada à remoção de fosfato.



Fonte: Autoria própria (2021).

Na Figura 18 as linhas com pontos verdes representam o conjunto de dados analisados, ou seja, os valores de eficiência de remoção em relação às variáveis codificadas; as linhas azuis indicam o valor ótimo de cada variável e a linha vermelha representa o ponto de melhor desempenho das variáveis, indicando a condição ótima.

Desta maneira, a condição ótima verificada para o modelo foi obtida nos valores codificados de $j = 1,1057$ e $\text{pH} = -1,4140$, e a remoção de fosfato predita

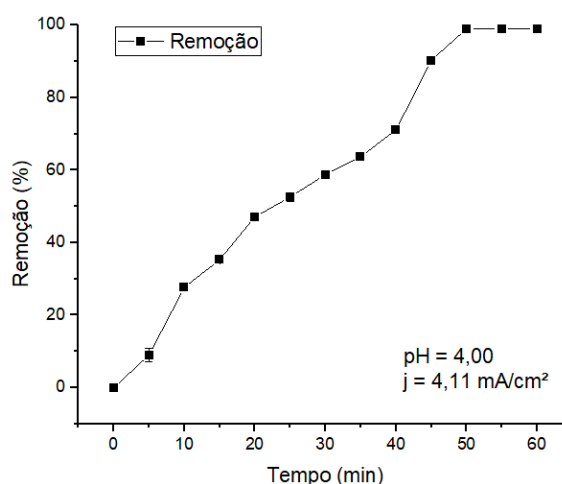
nessas condições é de 94,6%. Os valores descodificados das variáveis densidade de corrente e pH são dados pela Equação 6 e Equação 7.

$$j = (\text{fator}) * 1,1847 + 2,7960 \quad (6)$$

$$\text{pH} = (\text{fator}) * 2,1211 + 7,000 \quad (7)$$

A partir das Equações 6 e 7, os valores descodificados da condição ótima resultaram em $j = 4,11 \text{ mA/cm}^2$ e $\text{pH}=4,00$. Essa condição experimental foi testada em laboratório, para comparação dos valores experimentais com os valores preditos pelo modelo estatístico. Na Figura 19 é apresentado o gráfico de remoção do fosfato ao longo do tempo no ensaio realizado com valores ótimos de densidade de corrente e pH.

Figura 19 – Porcentagem de remoção de fosfato na condição ótima.



Fonte: Autoria própria (2021).

Na Figura 19 observa-se que o resultado experimental da remoção de fosfato (PO_4^{-3}) na condição ótima do modelo atingiu 100%. Portanto existe diferença de 5,4% entre os valores experimentais e os valores preditos (94,6%), o que indica a validação do modelo estatístico.

Uma remoção de 100% indica que há no máximo $0,252 \text{ mg/L}$ de PO_4^{-3} dissolvido no efluente, pois este é o limine de quantificação (LQ) da curva analítica utilizada neste projeto. Estes valores de concentração de fosfato atendem os parâmetros de lançamento em todo território brasileiro, cuja norma técnica mais rígida

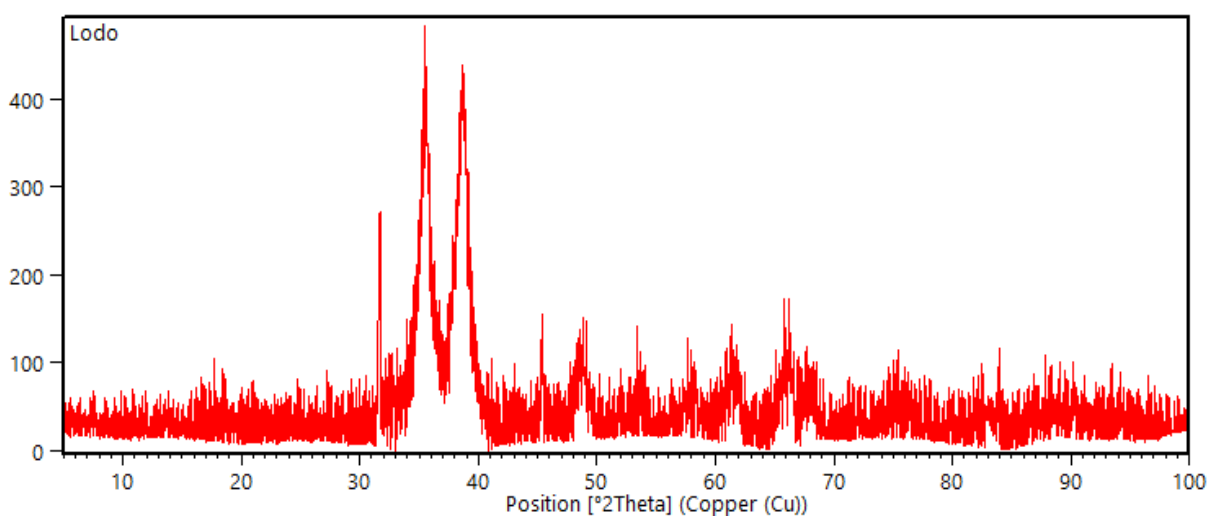
é estabelecida no estado do Rio de Janeiro pela Deliberação CECA n° 1007: NT FEEMA 202.R – 10, que determina uma concentração máxima de 1mg/L.

4.5 Caracterização do Lodo gerado no processo de EC pela técnica da Difração de Raios-X (DRX)

O lodo gerado pelo sistema de eletrocoagulação apresentou cor azul pálida e consistência gelatinosa, o que indica a presença de hidróxido de cobre II (Paz et al., 2015). Após a secagem em estufa do lodo coletado, sua coloração se alterou para marrom escuro.

Na Figura 20 é mostrado o difratograma obtido (com o background removido), resultante da análise de difração de Raios X do lodo após secagem em estufa. As fórmulas químicas das fases cristalinas encontradas são apresentadas na Tabela 9.

Figura 20 – Difratograma medido (com background removido) do lodo gerado na EC.



Fonte: Autoria própria (2021).

Na Tabela 9 são apresentados os nomes das fases, seus respectivos códigos no banco de dados COD (*Crystallography Open Database*), além de seu sistema cristalino.

Tabela 9 – Fases identificadas no ensaio de DRX do lodo gerado na EC.

Fases Identificadas			
Nome das fases	Fórmula química	COD	Ordenamento do Sistema Cristalino
Óxido de Cobre (II) (Tenorita)	CuO	96-101-1195	Monoclínico
Cloreto de Sódio (Halita)	NaCl	96-900-3310	Cúbico

Fonte: Autoria própria (2021).

Pode-se observar na Tabela 9 que não foram encontrados no difratograma fases contendo o elemento fósforo o que indica baixa quantidade dessas fases na amostra, ou sua transformação em material amorfo através de algum dos processos experimentais.

A presença de cloreto de sódio (NaCl) no lodo justifica-se por sua utilização como eletrólito suporte na solução tratada. O óxido de cobre II (CuO) encontrado deve-se ao aquecimento em estufa do hidróxido de cobre II (Cu(OH)₂) presente no lodo *in natura* (GLEMSER e SAUER, 1963). De maneira geral, esta reação é apresentada conforme a Reação 5.



O óxido de cobre II (CuO) é um composto inorgânico que pode ser aproveitado de diversas formas, sendo um ponto de partida para a produção de diversos sais de cobre. Por exemplo, muitos preservantes de madeira tem como base o óxido de cobre II.

5 CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos no desenvolvimento deste trabalho, foi possível verificar a aplicabilidade do processo de eletrocoagulação com eletrodos de cobre na remoção de fosfato (PO_4^{-3}) em solução aquosa. Pelo planejamento fatorial 2^2 e da metodologia de superfície de resposta foram otimizadas as variáveis pH inicial e densidade de corrente a fim de atingir a máxima remoção deste poluente.

Para a variável pH inicial (pHi), foi verificada relação direta entre acidez do meio e o percentual de remoção de fosfato. Tal fenômeno pode encontrar justificativa no fato de em pH ácido serem liberadas espécies hidrolisadas que favorecem a coagulação e conseqüente remoção do fosfato da solução. Na avaliação da variável j também se observou relação diretamente proporcional, onde quanto maior o valor de j maior o percentual de remoção de fosfato.

As análises estatísticas realizadas, resultaram em parâmetros otimizados para remoção de fosfato de $j = 4,11 \text{ mA/cm}^2$ e $\text{pHi} = 4,00$. Nessas condições experimentais obteve-se remoção de 100% do PO_4^{-3} , demonstrando a eficiência do processo de eletrocoagulação com eletrodos de cobre na remoção desse poluente. O modelo gerado provou-se válido, e os valores de fosfato no efluente tratado na condição ótima resultaram dentro de padrões passíveis para descarte de acordo com as normativas vigentes.

Na análise de Difração de Raios-X foram identificadas apenas fases cristalinas de Óxido de cobre (CuO) e Cloreto de Sódio (NaCl), resultado este que não corroborou com a hipótese de recuperação do fósforo através da formação de cristais fosfáticos.

REFERÊNCIAS

ALGERI, A.; LUCHESE, A. V.; MORINI, PAMELLA, M.; SEHN, E. Aplicação da Técnica de Eletrocoagulação para Remoção de Corante Textil, **REA – Revista de estudos ambientais (Online)** v.19, n. 2, p.31-39, Palotina, 2018.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION - APHA. **Standard methods for the Examination of Water and Wastewater**. 22a ed. Estados Unidos da América, 2012.

AVELLAR, I. G. J.; COTTA, T. A. P. G.; NEDER, A. V. F. Aplicação de Eletroflotação na Remoção de Fosfatos em Efluente Doméstico Artificial Preparado a Partir de Bebida Refrigerante – Um experimento para a Graduação. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 6, p. 2257-2258, 2015.

BRAGA, B. **Introdução à engenharia ambiental**. O desafio do desenvolvimento sustentável. 2. ed. São Paulo, 2005

BRASIL. (2005). Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. "Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências." -CONAMA. **Resolução no 357, de 17 de Março de 2005**. Brasília: Conama.

CARMONA, J. C. L. **Recuperação de nitrogênio e fósforo na forma de estruvita a partir de lodo gerado em processo biológico de tratamento de esgoto**. Dissertação (Mestrado) - Curso de Faculdade de Engenharia Hidráulica e Ambiental, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, p 4-41, São Paulo, 2017.

CASTRO, S. R. **Precipitação de estruvita: recuperação de nitrogênio e fósforo utilizando fontes alternativas de reagentes**. Tese (Doutorado) – Curso de Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2014.

COMNINELLIS, C.; CHEN, G. **Electrochemistry for the Environment**. Springer Science + Business Media, LLC, 2010.

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

CHOU, W.L. Removal and adsorption characteristics of polyvinyl alcohol from aqueous solutions using electrocoagulation. **Journal of Hazard Mater**, [s.l.] Vol 177 , p842–850, 2010.

DI BERNARDO, L. Métodos e técnicas de tratamento de água. **ABES**, v.1, Rio de Janeiro, 1993.

DUAN, J.; GREGORY, J. Coagulation by hydrolysing metal salts. **Advances In Colloid And Interface Science**, [s.l.], v. 100-102, p.475-502, fev. 2003.

ESTEVES, F.A. **Fundamentos de limnologia**. Ed. Interciência / FINEP, Rio de Janeiro, 1988.

GLEMSER, O.; SAUER, H. Copper, Silver, Gold. G. Brauer (ed.). **Handbook of Preparative Inorganic Chemistry**, Vol 2, Nova Iorque, 2000.

HAKIZIMANA, J.N.; GOURICH, B.; CHAFI, M.; STIRIBA, Y.; VIAL, C.; DROGUI, P.; NAJA, J. Electrocoagulation process in water treatment: A review of electrocoagulation modeling approaches. **Desalination**, [s.l.], v. 404, p.1-21, Oasis Casablanca, Marrocos, 2017.

LACASA, E.; CAÑIZARES, P.; SÁEZ, C.; FERNÁNDEZ, F. J.; RODRIGO, M. A. Electrochemical phosphates removal using iron and aluminium electrodes. **Chemical Engineering Journal**, v 172, p. 137-143, Ciudad Real, Espanha, 2011.

PEREIRA, T.C. **Aplicação da eletrocoagulação assistida por radicais livres na remoção de P-nitrofenol em solução aquosa**. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2020.

POMPÊO, M. L. M., MOSCHINI-CARLOS, V. **Macrófitas aquáticas e perifíton**. 2003.

RIBEIRO DA SILVA, A.A.; CAMARA, C.A.P.; LOBO, I.; SCARMÍNIO, I.S.; ALVES, J.C. Otimização dos parâmetros operacionais de eletrocoagulação aplicada à recuperação de efluentes de lavagem de veículos, **Eng. Sanit. Ambient**, vol.22, n.1, pp.179-186, Rio de Janeiro, 2017.

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

RIO DE JANEIRO. Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente (FEEMA). **Norma Técnica 202.R-10, de 1986**. "Estabelece critérios e padrões para lançamento de efluentes líquidos, como parte integrante do Sistema de Licenciamento de Atividades Poluidoras – SLAP". Rio de Janeiro, 1986.

SONG, P.; YANG, Z.; ZENG, G.; YANG, X.; XU, H.; WANG, L.; XU, R.; XIONG, W.; AHMAD, K. Electrocoagulation treatment of arsenic in wastewaters: A comprehensive review. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 317, p.707-725, Changsha, China, 2017.

SHALABY, A.; NASSEF, E.; MUBARK, A.; HUSSEIN, M. Phosphate removal from wastewater by electrocoagulation using aluminium electrodes. **American Journal of Environmental Engineering and Science**, Vol 1, N° 5, p 90-98, 2014.

MALAKOOTIAN, M.; MANSOORIAN, H.J.; MOOSAZADEH, M.. Performance evaluation of electrocoagulation process using iron-rod electrodes for removing hardness from drinking water. **Desalination**, [s.l.], v. 255, n. 1-3, p.67-71, 2010.

MURUGANANTHAN, M.; RAJU, G. B.; PRABHAKAR, S. Removal of sulfide, sulfate and sulfite ions by electro coagulation. **Journal of Hazardous Materials**, 2004.

NASCIMENTO, R. C. - **Tratamento de água para consumo humano utilizando processo de eletrocoagulação**. Monografia (Graduação) - Curso de Bacharelado em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2018.

PAZ, I. A.; DE OLIVEIRA PINHEIRO, S.; ARAÚJO ALVES, K.; LIMA DE OLIVEIRA, K. A síntese do complexo Inorgânico $[Cu(NH_3)_4]SO_4 \cdot H_2O$ como atividade prática na disciplina de Química inorgânica do curso de licenciatura em química da Universidade Estadual Do Ceará (Uece). **55° Congresso Brasileiro De Química (Cbq)**, Goiania, 2015.

OMWENE, P.I., KOBYA, M. Treatment of domestic wastewater phosphate by electrocoagulation using Fe and Al electrodes: A comparative study. **Process Safety and Environmental Protection**, V. 116, p 34-51, Kocaeli, Turquia, 2018.

OZYONAR, F; AKSOY, S.. Removal of Salicylic Acid from Aqueous Solutions Using Various Electrodes and Different Connection Modes by Electrocoagulation. **International Journal Of Electrochemical Science**, [s.l.], p.3680-3696, maio 2016.

UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY (USGS). **Mineral commodity summaries**, 2019.

VAN DEN BERG, M.; BAKKES, J.; BOUWMAN, A.F.; JEUKEN, M. EU Resource Efficiency Perspectives in a Global Context, Policy Studies, publication number 555085001, **PBL Netherlands Environmental Assessment Agency**, Bilthoven, the Netherlands, 2011.

VASUDEVAN, Subramanyan; LAKSHMI, Jothinathan; JAYARAJ, Jeganathan; SOZHAN, Ganapathy. Remediation of phosphate-contaminated water by electrocoagulation with aluminium, aluminium alloy and mild steel anodes. **Journal of Hazardous Materials**, Vol 164, p 1480-1486, Karaikudi, Índia, 2009.