

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

WILLIANI FERREIRA DE ALMEIDA

**AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE FOSFATO DE SOLUÇÃO AQUOSA PELA
ELETROCOAGULAÇÃO UTILIZANDO ELETRODOS DE ZINCO**

CURITIBA

2021

WILLIANI FERREIRA DE ALMEIDA

**AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE FOSFATO DE SOLUÇÃO AQUOSA PELA
ELETROCOAGULAÇÃO UTILIZANDO ELETRODOS DE ZINCO**

**EVALUATION OF PHOSPHATE REMOVAL FROM AQUEOUS SOLUTION BY
ELECTROCOAGULATION USING ZINC ELECTRODES**

Dissertação de mestrado apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Civil, do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) – Câmpus Curitiba. Área de concentração: Meio ambiente.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Karina Querne de Carvalho Passig
Coorientador: Ms. Thiago Castanho Pereira

CURITIBA

2021



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/)

Esta licença permite que outros remixem, adaptem e criem a partir do trabalho licenciado para fins não comerciais, desde que atribuam ao autor o devido crédito. Os usuários não têm que licenciar os trabalhos derivados sob os mesmos termos estabelecidos pelo autor do trabalho original.



**Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campus Curitiba**



WILLIANI FERREIRA DE ALMEIDA

**AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE FOSFATO DE SOLUÇÃO AQUOSA PELA ELETROCOAGULAÇÃO
UTILIZANDO ELETRODOS DE ZINCO**

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestra Em Engenharia Civil da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Meio Ambiente.

Data de aprovação: 14 de Dezembro de 2021

Prof.a Karina Querne De Carvalho Passig, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof Fernando Hermes Passig, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof.a Kely Viviane De Souza, Doutorado - Universidade Estadual do Centro Oeste (Unicentro)

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 14/12/2021.

AGRADECIMENTOS

Indubitavelmente, esta página irá atender a todas as pessoas que fizeram parte dessa grandiosa fase de minha vida.

Em primeiro lugar e principalmente, agradecer a Deus, que me deu forças e fé para eu não desistir, iluminou meu caminho e guiou meus passos, e ainda, concedeu-me tranquilidade para seguir meus objetivos e não desanimar com as dificuldades das viagens.

Aos meus pais, Icacilda e Valdemar, ao meu avô Izauro, que muito me incentivaram, e jamais me privaram dos meus sonhos, sempre empunharam força em minhas caminhadas e batalhas, que não foram poucas.

Agradeço aos meus irmãos, Villian e Villiani, pela paciência, carinho e compreensão durante as horas de ausência com minhas sobrinhas.

Agradeço muito a minha orientadora Prof^a Dr^a Karina Querne de Carvalho Passig, sintetizá-la a orientadora é muito pouco, pois tenho certeza de que ela sente a importância que teve em minha vida, não só na condução do trabalho, como também tornou-se conselheira para assuntos da vida.

Agradeço ao meu coorientador Ms. Thiago Castanho Pereira, que em seu profundo conhecimento do tema, iluminou minhas ideias para atingir os resultados que por hora estavam nebulosos, e por meio de suas conversas amigas e aconchegantes tornou a química mais compreensiva.

Agradeço ao Laboratório de Saneamento da UTFPR, por todo suporte ao desenvolvimento deste trabalho, e todos os colegas que ali conheci e compartilhei minhas angústias e aflições.

Finalmente, agradeço ao meu parceiro, amigo e companheiro de sonhos Douglas, pelas orações incansáveis, incentivos e auxílio durante esta etapa, seu apoio aliviou o peso do fardo. Sou grata por tanto amor, carinho e pela presença incansável nessa caminhada.

“Provai e vede que o senhor é bom;

Feliz o homem que nele confia”.

Salmo 34:8

RESUMO

ALMEIDA, W. F. de. **AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE FOSFATO DE SOLUÇÃO AQUOSA COM A ELETROCOAGULAÇÃO UTILIZANDO ELETRODOS DE ZINCO.** 66 p. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil — Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2021.

O fosfato (PO_4^{-3}) é um íon poliatômico formado de um átomo de fósforo e quatro átomos de oxigênio. Encontra-se em rochas fosfáticas e em determinados alimentos, desempenha um papel importante nos processos biológicos e pode ser utilizado também como fertilizante agrícola. A oferta de fósforo em corpos d'água dá-se de diferentes maneiras. Entretanto, o aumento da concentração de fósforo e nitrogênio em corpos d'água pode estimular a eutrofização desses ambientes. Considera-se que o lançamento de efluentes industriais e domésticos em corpos d'água proporciona um ambiente favorável à eutrofização, portanto, a eletrocoagulação (EC) tem se apresentado como um método eficiente para remoção de contaminantes em corpos d'água. Através da oxidação de ânodos de sacrifício e redução catódica da água, ocorre a formação de coagulantes *in situ*, levando a adsorção dos poluentes nos coagulantes formados. Na presente pesquisa, o processo de EC para remoção de fosfato foi através da aplicação de ânodo e cátodo de Zn em solução aquosa, em que os eletrodos foram conectados a uma fonte de alimentação de corrente contínua. Para a otimização do processo, foi realizado planejamento experimental fatorial 2^2 para avaliar as variáveis pH inicial (pHi) e densidade de corrente (j), tendo como resposta a eficiência de remoção do fosfato após 60 min de tratamento, sendo aplicado para o modelo estatístico os resultados de remoção observados aos 15 min. NaCl foi adicionado como eletrólito suporte na concentração de 500 mg L^{-1} , o qual se mostrou satisfatório para a realização do experimento. A eficiência de remoção de fosfato aos 15 min foi de 97,15% observada em $\text{pHi} = 4,0$, $j = 9,01 \text{ mA cm}^{-2}$ em 50 mg L^{-1} de fosfato com eletrodos de Zn. Quando aplicado as mesmas condições em efluente bruto, a remoção de fosfato chegou a 97,15 % aos 50 minutos. Os resultados obtidos indicam que, nas condições operacionais estudadas, a eletrocoagulação aplicada a efluentes brutos de indústrias de farinha de milho pode ser utilizada como pré-tratamento na remoção de fosfato com a utilização de eletrodos de Zn.

Palavras-chave: Eletroquímica. Zinco. Eutrofização.

ABSTRACT

ALMEIDA, W. F. de. **EVALUATION OF PHOSPHATE REMOVAL FROM AQUEOUS SOLUTION WITH ELECTROCOAGULATION USING ZINC ELECTRODES** 66 p. Dissertation. Graduate Program in Civil Engineering. The Federal University of Technology – Paraná. Curitiba, 2021.

Phosphate (PO_4^{3-}) is a polyatomic ion formed by one atom of phosphorus and four of oxygen. We find phosphate rocks and in certain foods, it plays an important role in biological processes and can also be used as an agricultural fertilizer. The offer of phosphorus in water bodies takes place in different ways. However, the increase in the concentration of phosphorus and nitrogen in water bodies can stimulate the eutrophication of these environments. It is considered that the discharge of industrial and domestic effluents into water bodies provides a favorable environment for eutrophication, therefore, electrocoagulation (EC) has been shown to be an efficient method for removing contaminants from water bodies. Through the oxidation of sacrificial anodes and water cathodic reduction, coagulants are formed in situ, leading to adsorption of pollutants in the formed coagulants. In the present research, the EC process for phosphate removal was applied to Zn anode and cathode in aqueous solution, in which the electrodes were connected to a direct current power source. For the optimization of the process, a 2^2 factorial experimental design was carried out to evaluate the initial pH (pHi) and current density (j) variables, having as a response the phosphate removal efficiency after 60 min of treatment, being applied to the statistical model the removal results observed at 15 min. NaCl was added as supporting electrolyte at a concentration of 500 mg L^{-1} , which proved to be satisfactory for carrying out the experiment. The phosphate removal efficiency at 15 min was 97.15% observed at $\text{pHi} = 4.0$, $j = 9.01 \text{ mA cm}^{-2}$ in 50 mg L^{-1} phosphate with Zn electrodes. When the same conditions were applied in raw effluent, the phosphate removal reached 97.15% at 50 minutes. The results obtained indicate that, under the operational conditions studied, electrocoagulation applied to raw effluents from corn flour industries can be used as a pre-treatment for phosphate removal using Zn electrodes.

Keywords: Electrochemistry. Zinc. Eutrophication.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1- Disposição dos eletrodos (1) de zinco no reator. | 27 |
| Figura 2- Etapas de execução da pesquisa. | 32 |
| Figura 3- Desenho esquemático do sistema utilizado no experimento: (1) Suporte dos eletrodos, (2) reator eletrolítico, (3) eletrodos, (4) barra magnética, (5) agitador magnético, (6) fonte de alimentação, (7) bomba peristáltica, (8) becker. | 33 |
| Figura 4- Aparato Experimental. | 33 |
| Figura 5 - Curva analítica do fosfato. | 39 |
| Figura 6– Variação da remoção de fosfato durante o processo de eletrocoagulação com concentração do NaCl de 500, 750, 1000 e 1500 mg L ⁻¹ | 40 |
| Figura 7- Variação de remoção do fosfato com variação da concentração inicial em 10, 25, 50, 75 e 100 mg L ⁻¹ | 41 |
| Figura 8 - Remoção de fosfato nos ensaios realizados de acordo com o planejamento fatorial: NaCl 500 mg L ⁻¹ , PO ₄ ⁻³ 50 mg L ⁻¹ | 43 |
| Figura 9 - Variação do pH durante os ensaios de EC com (a) pHi = 4,8 e (b) pHi = 9,1. | 45 |
| Figura 10 - Variação de temperatura durante os ensaios de EC com pHi = 4,8. | 46 |
| Figura 11 - Gráfico de Pareto para remoção do fosfato com eletrodos de Zn. | 48 |
| Figura 12 - Valores preditos em função dos valores obtidos para remoção do fosfato. | 50 |
| Figura 13 - Valores normais esperados em função do residual para remoção de fosfato. | 51 |
| Figura 14 - Resíduos em função do número de ensaios para a remoção de fosfato. | 51 |
| Figura 15 - Superfície de resposta para as eficiências de remoção do fosfato. | 52 |
| Figura 16 - Resultados do ensaio de desejabilidade aplicada à remoção de fosfato. | 53 |
| Figura 17 - Remoção de fosfato com eletrodos de Zn na condição ótima. | 54 |
| Figura 18 - Remoção de fosfato com eletrodos de Zn na condição ótima sem adição do reagente eletrolítico. | 55 |
| Figura 19 - Remoção de fosfato na condição ótima aplicado ao efluente bruto fortificado e em solução aquosa. | 57 |

| | |
|--|----|
| Figura 20 - Variação do pH durante o ensaio da EC com pHi 4,0 e $j = 9,01 \text{ mA cm}^{-2}$ | 58 |
| Figura 21 - Variação de temperatura durante os ensaios de EC com pHi 4,0 e j de $9,01 \text{ mA cm}^{-2}$ | 59 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1 - Aplicações da eletrocoagulação na remoção de fósforo com diferentes eletrodos..... | 26 |
| Tabela 2 - Ensaios propostos de acordo com o planejamento fatorial e respectivas condições reacionais..... | 38 |
| Tabela 3 - Parâmetros obtidos pela regressão linear da curva analítica..... | 39 |
| Tabela 4 - Fatores experimentais e variável resposta..... | 47 |
| Tabela 5 - Efeitos estimados para remoção do fosfato com eletrodos de Zn..... | 47 |
| Tabela 6 - Análise de variância para a remoção do Fosfato com eletrodos de Zn.... | 49 |
| Tabela 7 - Coeficientes de regressão para o modelo estatístico de remoção de fosfato. | 49 |
| Tabela 8 - Caracterização físico-química do efluente bruto | 56 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|-------------------------------|---|
| Al | Alumínio |
| CEMA | Conselho Estadual de Meio Ambiente - PR |
| CONAMA | Conselho Nacional do Meio Ambiente |
| EC | Eletrocoagulação |
| Fe | Ferro |
| N | Nitrogênio |
| NaCl | Cloreto de sódio |
| OD | Oxigênio dissolvido |
| P | Fósforo |
| Pb | Chumbo |
| pH | Potencial hidrogeniônico |
| PO ₄ ⁻³ | Fosfato |
| Zn | Zinco |

LISTA DE SÍMBOLOS

| | |
|-----------|--|
| A | Ampère (A) |
| i | Corrente elétrica |
| j | Densidade de corrente (mA cm ⁻²) |
| t | Tempo (s) |
| λ | Comprimento de onda (nm) |

SUMÁRIO

| | |
|--|-----------|
| 1. INTRODUÇÃO | 14 |
| 2. OBJETIVOS | 16 |
| 2.1. OBJETIVO GERAL | 16 |
| 2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 16 |
| 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 17 |
| 3.1. FÓSFORO: IMPORTÂNCIA, CICLO E IMPACTO | 17 |
| 3.2. A PRESENÇA DE FÓSFORO EM ÁGUAS RESIDUÁRIAS | 22 |
| 3.3. ELETROCOAGULAÇÃO | 23 |
| 3.3.1. Eletrodos..... | 27 |
| 3.3.2. pH da solução eletrolítica..... | 28 |
| 3.3.3. Densidade de Corrente..... | 29 |
| 3.3.4. Tempo da eletrólise | 30 |
| 3.3.5. Condutividade..... | 31 |
| 3.3.6. Temperatura | 31 |
| 4. METODOLOGIA | 32 |
| 4.1. APARATO EXPERIMENTAL | 32 |
| 4.2. REAGENTES E PADRÕES | 34 |
| 4.3. EQUIPAMENTOS | 34 |
| 4.4. MÉTODOS ANALÍTICOS | 35 |
| 4.4.1. Curva analítica do fosfato | 35 |
| 4.4.2. Preparo da Solução Aquosa | 36 |
| 4.4.3. Concentração inicial do reagente eletrolítico NaCl | 37 |
| 4.4.4. pH da solução e temperatura..... | 37 |
| 4.5. DELINEAMENTO EXPERIMENTAL | 37 |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO | 39 |
| 5.1. CURVA ANALÍTICA E DETERMINAÇÃO DO FOSFATO | 39 |
| 5.1.1. Determinação da concentração inicial do reagente eletrolítico NaCl..... | 39 |
| 5.1.2. Determinação da concentração inicial de fosfato | 40 |
| 5.1.3. Planejamento experimental para a eletrocoagulação com eletrodos de Zn.... | 42 |
| 5.1.4. Variação do pH em relação ao tempo de eletrocoagulação | 45 |
| 5.2. DETERMINAÇÃO DO MODELO ESTATÍSTICO | 47 |
| 5.3. ENSAIOS NA CONDIÇÃO ÓTIMA E VALIDAÇÃO DO MODELO | 52 |
| 5.4. ENSAIO DA CONDIÇÃO ÓTIMA SEM ADIÇÃO DE REAGENTE ELETROLÍTICO EM SOLUÇÃO AQUOSA | 55 |

| | |
|--|-----------|
| 5.5. ENSAIO DA CONDIÇÃO ÓTIMA COM EFLUENTE REAL COM ADIÇÃO DE REAGENTE ELETROLÍTICO | 56 |
| 5.5.1. pH do efluente bruto e temperatura | 58 |
| 6. CONCLUSÕES..... | 60 |
| REFERÊNCIAS | 61 |

1. INTRODUÇÃO

O déficit ou a própria inexistência no fornecimento de serviços de saneamento básico tem implicações consideráveis no desenvolvimento dos seres vivos. De acordo com dados obtidos pelo Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento (SNIS, 2019) apenas 54,1% dos brasileiros têm acesso à coleta de esgoto, ou seja, aproximadamente 100 milhões de brasileiros não tem acesso a este serviço. Além disso, apenas 49,1% dos esgotos do país são tratados (BRASIL, 2020). Esses dados evidenciam a precariedade dos serviços de coleta e tratamento de esgotos prestados aos cidadãos brasileiros.

A carga orgânica, oriunda dos esgotos sanitários, coletados por meio de redes coletoras e lançados, indevidamente ou sem tratamento adequado, nos corpos hídricos pode ocasionar sérios desequilíbrios e danos à saúde e ao ambiente (NUVOLARI et al., 2011). Segundo Rocha, Rosa e Cardoso (2004) em muitas situações, embora seja uma grande incoerência, há que se considerar que a deterioração dos mananciais se agravou com o surgimento das construções de redes de esgoto sanitários que, sem o devido tratamento, passaram a ser lançados com grandes quantidades de matéria orgânica nos corpos hídricos.

Processos físicos, químicos e biológicos têm sido aplicados no tratamento para remoção de nutrientes como fósforo (P) e nitrogênio (N) presentes nos esgotos e na minimização de seu lançamento nos corpos hídricos. Os métodos de remoção mais empregados são: a precipitação química, eletrodialise, osmose reversa, adsorção, troca iônica e processos biológicos (JUDICAEL et al., 2019), a precipitação química é a mais empregada de acordo com Saad (2008).

Além destes métodos, a eletrocoagulação tem sido adotada para remoção do nitrogênio e fósforo presentes na água, esgotos e efluentes em geral (MOUSSA et al., 2017). De acordo com Franco et al. (2017), é possível remover fósforo dissolvido em uma solução, a partir da eletrocoagulação, devido à corrente aplicada aos eletrodos submersos. Na eletrocoagulação, os coagulantes são gerados *in loco* pela oxidação dos ânodos, formando cátions metálicos, e íons de hidroxila (OH^-), sendo esta, a principal vantagem deste método em relação à coagulação convencional é a geração de coagulantes no local pela oxidação dos eletrodos, do metal no ânodo e a redução do lodo na água (GARCIA-SEGURA et al., 2017).

Nesse contexto, foi avaliado o tratamento físico-químico por eletrocoagulação para remoção de fosfato (PO_4^{-3}) em solução aquosa, com o emprego de ânodo e cátodo de zinco (Zn), ainda pouco reportado na literatura técnica-científica.

Na eletrocoagulação são comumente utilizados eletrodos de ferro e de alumínio, porém o zinco apresenta propriedades menos agressivas ao ambiente e à saúde pública, tais como: alta capacidade de reciclagem sem perda de suas propriedades físicas e químicas; maior durabilidade do aço quando revestido de zinco; economia de enormes quantidades de energia; baixa agressividade aos corpos hídricos, em razão de ser utilizado para purificação das águas (Associação Internacional do Zinco).

De acordo com Valente (2012), o uso de eletrodos de Zn proporciona maior eficácia no método de eletrocoagulação, pois permite melhor condição operacional na eficiência de remoção de poluentes, proporciona maior segurança ambiental e de saúde. Assim, a eletrocoagulação, com o emprego do ânodo e cátodo em zinco, pode ser uma alternativa eficiente na remoção de contaminantes como o fósforo dissolvido em solução aquosa (INAN e ALAYDIN, 2013).

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Avaliar a remoção de fosfato em solução aquosa pelo processo de eletrocoagulação utilizando eletrodos de zinco (Zn).

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a influência do pH e da densidade de corrente (j) na remoção de fosfato (PO_4^{3-}) por eletrocoagulação, por meio de um planejamento experimental fatorial 2^2 ;
- Determinar a eficiência da eletrocoagulação na remoção da concentração de fosfato em solução aquosa;
- Avaliar a eficiência da eletrocoagulação na remoção da concentração de fosfato em efluente bruto proveniente da indústria de processamento de milho;
- Otimizar o processo de eletrocoagulação por meio da obtenção das condições ótimas, pela metodologia de superfície de resposta.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção é apresentada a problemática da presença de fósforo em corpos hídricos e a técnica da eletrocoagulação, com a utilização de eletrodos de Zn na remoção deste contaminante em solução aquosa.

3.1. FÓSFORO: IMPORTÂNCIA, CICLO E IMPACTO

O termo “fósforo” vem do latim “*Phosphorus*” e é descrito como um elemento químico de símbolo P, número atômico 15, massa atômica 30,97, na tabela periódica, é classificado como um não metal (RUSSELL, 2006). De acordo com Franco et al. (2017), este nutriente está presente principalmente como fosfato em animais e plantas.

Para Roy (2017), o fósforo é um elemento químico fundamental para os seres vivos, pois sua importância é destacada no desenvolvimento de organismos animais e vegetais. Segundo Chen e Graedel (2016) e Yang et al. (2019), o fósforo é um elemento vital para crescimento das formas de vida e para segurança alimentar. Para Elser e Bennet (2011), o fósforo participa da realização do metabolismo e auxilia no desenvolvimento das estruturas ósseas de animais.

O fósforo é encontrado com mais frequência na forma de fosfatos (MAHAN e MYERS, 2002). As rochas fosfáticas são consideradas importantes fontes de fósforo (FIXENN, 2009) e apresentam-se distribuídas de modo irregular na superfície terrestre (MORONEZE et al., 2014). Ainda que o fósforo possa ser considerado elemento essencial para o desenvolvimento da vida, a disponibilidade de rochas de fosfato é limitada (INAN e ALAYDIN, 2013).

O fósforo total pode ser fracionado em, fósforo orgânico e fósforo inorgânico. Sendo, o orgânico gerado através de fontes orgânicas e decomposição de vegetais. O fósforo total refere-se à soma das frações de fósforo orgânico e fósforo inorgânico. São encontradas outras formas inorgânicas, conhecidas como ortofosfatos, sendo esta a forma com maior assimilação nos vegetais aquáticos e considerada a mais importante (ESTEVES, 2011). O fósforo considera apenas o fósforo presente na composição, enquanto o ortofosfato contém átomos de oxigênio (RUSSELL, 2006).

De acordo com Fixenn (2009), os níveis de ocorrência e de remoção de fósforo são considerados baixos, em termos geológicos, em rochas ígneas. Todavia, este autor, acredita que, aproximadamente 80% das rochas fosfáticas são encontradas em depósitos de rochas sedimentares no mundo. Há também os depósitos biogénéticos, que por sua vez, são ricos em concentrações orgânicas nitrogenadas, formadas a partir da deposição e acumulação de dejetos de aves ao longo dos anos e que contém grande teor de nitrogênio, fósforo e potássio (ULRICH e FROSSARD, 2014; SOUZA e FONSECA, 2017).

A partir do século XVIII, o crescimento demográfico pressionou os sistemas de produção agrícola, que responderam à expansiva demanda alimentar. Conforme Souza e Fonseca (2017), o fósforo é utilizado na agricultura sob a forma de fertilizante e adubo químico, auxiliando no crescimento e na realização de fotossíntese. E, em meados do século XIX na Europa, a reposição nutricional do solo, era feita com a utilização de esterco de animais e humanos, bem como farinha de osso e cinza de osso, conforme Cordell, Drangert e White (2009) e Ulrich e Frossard (2014).

Todavia, o uso demasiado deste recurso como fertilizante, pode prejudicar a qualidade de corpos hídricos e de ambientes costeiros. Conforme Leinweber et al. (2017), entradas excessivas de cargas de fósforo no ambiente, podem ocasionar sérios danos sobre os ecossistemas marinhos e de água doce. Conforme os autores, existe um grande paradoxo, entre o uso de fósforo na agricultura e os danos causados na qualidade da água, pela utilização excessiva do nutriente.

Os corpos hídricos que apresentam sua composição natural alterada, em razão de que receberem cargas excessivas de matéria orgânica, podem passar por eutrofização. Conforme Chen e Graedel (2016), a degradação da qualidade da água pode ocorrer devido, entre outros fatores, ao chamado, pelo autor, de “eutrofização induzida”, isto é, por meio de causas antropicas.

A cada ano, são centenas de milhares de toneladas de fósforo por processos antrópicos produzidos (oriundas de lodo de esgoto, estrume, sabão, detergentes e resíduos alimentares e industriais) e não tratados, ou indevidamente tratados, e posteriormente descartados ou lançados, impropriamente, nos corpos hídricos.

Atualmente, o estado de preocupação com as previsões, disponibilidade e usos do fósforo nutriente, tem chamado a atenção de cientistas, autoridades públicas,

instituições governamentais e não governamentais, empresas privadas e sociedade em geral (JAMA-RODZEŃSKA et al., 2021).

A dinâmica do ciclo/cadeia do fósforo e o modo pelo qual esse recurso tem sido utilizado, em diversas situações e ambientes naturais, tem impelido um alerta em todo o mundo, no tocante a uma possível contaminação de rios, lagos e ambientes costeiros, bem como, de uma não descartada escassez do referido recurso.

Vale ressaltar que Cordell, Drangert e White (2009), realizaram um importante prognóstico sobre a disponibilidade, histórica e atual, das estimativas de reservas de fósforo, na perspectiva da segurança alimentar, conseguiram antever seu pico de uso e destacaram suas possibilidades de reúso.

De acordo com estes autores e com Wu et al. (2020), o fósforo é um recurso não renovável e com reservas que podem se extinguir no intervalo de tempo entre 50 e 100 anos, o que reforça a importância de alternativas de reúso (CORDELL, DRANGERT e WHITE, 2009). Além disso, Elser e Bennet (2011) salientam que não há um substituto conhecido para ele.

O Marrocos e a região do Saara Ocidental, abrigam aproximadamente 71,5% de todas as reservas conhecidas de rocha fosfática (NEDELICIU et al., 2020). Para Cordell, Drangert e White (2009), as principais reservas dela estão localizadas nos territórios de Marrocos, China e Estados Unidos da América. Ainda, convém citar que para Fixenn (2009), Marrocos, região do Saara Ocidental e a China são detentoras de 2/3 das reservas mundiais deste tipo de rocha.

A apreensão sobre as estimativas de fósforo cresceu muito a partir do aumento de até 800%, do valor do produto nas primeiras décadas do século XX, nos preços dos fertilizantes fabricados à base de fosfato (NEDELICIU et al., 2020).

Reconhece-se que, as reservas de qualidade, estão em escassez e, como consequência disso, os custos operacionais da extração de rocha fosfática (RF) ficarão mais elevados, pois os locais para futuras explorações são de difícil acesso, e apresentam alta vulnerabilidade ambiental e ecológica (ELSER e BENNET, 2011; CHEN e GRAEDEL, 2016).

Conforme Jama-Rodzeńska et al. (2021), a produção está mais cara porque os depósitos estão escassos, paralelo a isso, a mineração enfrenta aumento dos preços de energia e desvantagens ambientais.

O material produzido e divulgado pela Organização das Nações Unidas (ONU), faz um alerta para melhor gestão no tratamento de águas residuais no mundo. No entendimento da instituição, em várias regiões, o tratamento de águas residuárias ainda está distante do considerado ambientalmente adequado, e sanitariamente seguro. Entretanto, as águas residuárias podem ser tidas como uma importante fonte para o fornecimento de matérias-primas. Visto que, nelas existem muitas substâncias e nutrientes presentes, a exemplo do fósforo, que poderiam ser exploradas de modo adequado (NAÇÕES UNIDAS NO BRASIL, 2017).

Diante dos fatos, há possibilidade de análise da eficiência de remoção e recuperação de fósforo, do lodo gerado em Estação de Tratamento de Águas Residuárias. Que, além de atrair a atenção da indústria mundial para a recuperação de fósforo nessas estações, constitui uma alternativa para minimizar a contaminação de cursos hídricos, em face do despejo de carga nutricional em corpos hídricos (LEINWEBER et al., 2017).

A construção de sistemas de esgotos, para coleta de águas residuárias, líquidos e sólidos, domésticos e industriais é antiga (ROCHA, ROSA e CARDOSO, 2004), pois a partir dos processos de industrialização e urbanização, grandes quantidades de nutrientes passaram a ser despejados em mananciais.

De fato, a poluição dos mananciais de água, foi agravada pela ampliação das redes de efluentes sanitários, haja vista que, as redes coletoras de esgotos sanitários passaram a destinar grandes quantidades de nutrientes, o que interfere na composição natural de corpos de água (LENS, ZEEMAN e LETTINGA, 2001; ROCHA, ROSA E CARDOSO, 2004).

Atualmente, o esgoto sanitário, produzido e coletado nas redes, não recebe o devido tratamento e, é lançado indevidamente em mananciais de água sem tratamento prévio, causando maiores prejuízos à qualidade da água. De acordo com dados do SNIS (2019), 54,1% da população brasileira têm acesso à coleta de esgotos, e apenas 49,1% dos esgotos gerados do país são tratados. Esses dados evidenciam uma situação alarmante no que diz respeito à precariedade dos serviços de coleta e do tratamento de esgoto aos cidadãos brasileiros.

A expansão dos níveis de nutrientes, em especial do fósforo e do nitrogênio, passou a contribuir para o agravamento da poluição em águas residuárias, as quais estimulam e intensificam o processo de eutrofização em corpos de água (YANG et al.,

2019; WU et al., 2020). Afinal, consideráveis concentrações de fósforo em águas residuárias, constituem a principal razão para o processo de eutrofização em corpos hídricos (MORONEZE et al., 2014).

Assim, o excesso de fósforo em corpos hídricos, oriundos de efluentes domésticos e industriais, podem provocar a reprodução de algas, as quais passam a consumir a matéria orgânica depositada. Desse modo, em face do aumento da oferta de matéria orgânica, as algas passam a exigir maiores quantidades de oxigênio. Todavia, quantidades maiores de algas em determinados ambientes aquáticos, dificultam a entrada de luz neles, provocam o declínio da disponibilidade dos níveis de oxigênio e estimulam a eutrofização desses ambientes (NUVOLARI et al., 2011).

Considera-se que, quanto maior a disponibilidade de matéria orgânica biodegradável do efluente, maior será a Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) (NUVOLARI et al., 2011).

De acordo com Leinweber et al. (2017), elevadas entradas de fósforo, por exemplo, provocam sérios danos em ecossistemas marinhos e de água doce. Sendo que, os produtores primários, são estimulados, geram o crescimento excessivo de macrófitas e algas planctônicas, que dificultam o desenvolvimento da vida de seres aquáticos que auxiliam na recuperação das águas (SMITH, JOYE e HOWARTH, 2006).

Para Jama-Rodzeńska et al. (2021), a elevada carga orgânica, em especial, de fósforo, em águas residuárias (efluentes domésticos e industriais), é considerada a principal fonte de poluição da água, além de colaborar para o processo de eutrofização de corpos hídricos receptores.

Conforme Nedelciu et al. (2020), as águas residuárias tratadas ou inadequadamente tratadas, trazem consequências para a saúde, ao meio ambiente e às atividades econômicas.

A recuperação e a reutilização de fósforo de águas residuárias, oriundas de esgotos sanitários e efluentes industriais em Estações de Tratamento de Esgoto (ETEs), é uma alternativa viável para combater o processo de eutrofização induzida em corpos hídricos (ZHANG et al., 2021). Ainda, conforme os autores, a recuperação e reutilização de fósforo de águas residuárias proporciona vantagens ambientais e econômicas.

Segundo Jama-Rodzeńska et al. (2021), embora a recuperação de fósforo seja um desafio necessário, há que se considerar os aspectos técnicos, legais e institucionais envolvidos nesse processo.

Quando se trata do processo de recuperação e reutilização de fósforo em águas residuais, há potencialidades e desafios que precisam ser ponderados (YANG et al., 2019). Uma vez que, a diminuição da poluição por fósforo poderia minimizar os problemas de eutrofização em corpos d'água. Conforme os autores, os índices de recuperação desses locais, representaria 20% da demanda mundial em relação à dependência desse nutriente.

Portanto, existe uma crescente urgência para que se encontrem alternativas viáveis de tratamento de esgoto que proporcionem resultados consideráveis de remoção de fósforo (VAN HANDEL et al., 2009).

3.2.A PRESENÇA DE FÓSFORO EM ÁGUAS RESIDUÁRIAS

Neste tópico serão apresentados os principais impactos e consequências decorrentes do excesso de fósforo em águas residuais (esgotamento sanitário).

Acredita-se que a eutrofização de corpos d'água é um problema ambiental grave e geral. De acordo com Leinweber et al. (2017), elevados aportes de fósforo provocam sérios danos em ecossistemas marinhos e de água doce. Conforme Smith, Joye e Howarth (2006), os produtores primários quando estimulados, geram o crescimento excessivo de macrófitas e algas planctônicas, dificultando o desenvolvimento da vida de seres aquáticos que auxiliam na recuperação das águas.

Na Resolução CONAMA 430 (BRASIL, 2011) são estabelecidos parâmetros para o descarte de efluentes e na Portaria CEMA 70 (PARANÁ, 2009) são estabelecidos os parâmetros de descarte de efluente no Paraná. Nota-se que não há menção do fosfato nos dois documentos, porém o controle de lançamento de efluentes é imposto as indústrias através de solicitações de licenças ambientais ou outorga de uso da água. Sendo imposto 5 mg L^{-1} de fósforo, para indústrias de modo geral, e de 2 mg L^{-1} , em indústria do setor alimentício (ACKERMANN et al., 1999).

Vale destacar que, o tratamento inadequado de águas residuárias, pode provocar sérios danos à saúde, ao ambiente e às atividades econômicas. Portanto, o

tratamento adequado é importante para suprimir o processo de eutrofização em corpos hídricos (ZHANG et al., 2021).

3.3. ELETROCOAGULAÇÃO

A técnica de eletrocoagulação é executada a partir do processo de corrosão de metais, com a maior parte dos experimentos realizados a partir da utilização de metais de fácil acesso, como o alumínio e ferro (SAFWAT, 2020).

Os átomos são formados por elétrons, prótons e neutros, sendo os íons definidos como átomos que respondem a perda ou ganho de elétrons em função das reações ocorridas. Desse modo, os íons são categorizados em ânions e cátions (MAHAN E MYERS; MENDHAM et al., 2002; RUSSEL, 2006).

Conforme Lenzi, Favero e Luchese (2009), os cátions são carregados positivamente e os ânions carregados negativamente, criando um determinado potencial elétrico (Ψ), que corresponde a um determinado campo elétrico (E) à distância (r) da carga. Conseqüentemente, esse campo elétrico age sobre partículas carregadas que estiverem nesse ambiente.

O processo de eletrocoagulação é um procedimento eletroquímico eficaz para tratamento de água, esgotos sanitários e efluentes industriais. Na atualidade, essa técnica tem recebido atenção especial, em razão da alta eficácia na remoção e recuperação de poluentes persistentes como: contaminantes orgânicos e inorgânicos, além de gerar menos resíduos quando comparada à coagulação convencional (MOUSSA et al., 2017).

Conforme Emamjomeh e Sivakumar (2009), a eletrocoagulação é um processo que consiste na desestabilização de contaminantes suspensos, emulsificados ou dissolvidos em solução aquosa, pela aplicação de uma corrente elétrica ao centro de um determinado reator. Nesse sistema, o reator eletroquímico conta com auxílio de cátodos e ânodos de sacrifício.

Uma vantagem do processo de eletrocoagulação é que a demanda por produtos químicos é menor se comparada às demandas dos processos químicos e biológicos, pois a formação eletroquímica de agentes desestabilizadores provoca neutralização da carga elétrica necessária para remoção de poluentes. Deste modo,

as partículas unem-se e formam uma massa constituída por poluentes (EMAMJOMEH e SIVAKUMAR, 2009).

O tratamento por eletrocoagulação é eficaz na remoção de sólidos suspensos e metais. Segundo Bazrafshan et al. (2015), os contaminantes presentes nos esgotos sanitários são mantidos em solução por cargas elétricas no tratamento por eletrocoagulação. Quando esses íons estão carregados, são neutralizados com íons de cargas elétricas opostas fornecidas pelo sistema de eletrocoagulação, desestabilizam-se e precipitam de forma estável.

Para Garcia-Segura et al. (2017), a eletrocoagulação é um tratamento físico-químico que combina os benefícios da coagulação, flotação e da eletroquímica. A principal vantagem desse tratamento, em relação à coagulação/floculação química, é que os coagulantes são gerados *in loco* pela oxidação dos eletrodos na eletrocoagulação, resultando na geração de menor volume de lodo. Em alguns casos, uma desvantagem, é a geração de hidróxidos gelatinosos que tendem a se solubilizar no efluente.

Conforme Meneses et al. (2012), o processo eletroquímico refere-se à produção de íons *in situ* que ocorre em três estágios sucessivos: (1) formação de coagulantes pela oxidação do ânodo e redução da água na superfície do cátodo; (2) desestabilização da suspensão e quebra de emulsões; (3) agregação das substâncias desestabilizadas formando coágulos e/ou flocos. Para Mahan e Myers (2002), a água passa pela eletrólise, no mesmo momento produz microbolhas de hidrogênio que podem aderir às partículas floculadas e promover flotação dos contaminantes.

A formação dos hidróxidos insolúveis promove a remoção dos poluentes, sendo que os hidróxidos catiônicos e aniônicos desarranjam as forças de repulsão eletrostáticas existentes nos colóides por formação de ligações ou neutralização.

Durante o processo de eletrocoagulação ocorre geração de bolhas de gás hidrogênio pelo cátodo devido à eletrólise da água, e no mesmo processo ocorre a oxidação do eletrodo de sacrifício para formação de hidróxidos metálicos (coagulantes) pela reação entre os íons de hidroxila (OH^-) produzidos no cátodo.

A produção sincrônica destes dois íons promove a aparição de um perfil de pH básico passando para ácido no decorrer do processo, na parte interna do reator, permitindo desta forma, que ocorram os processos e mecanismos da coagulação e consecutivamente da floculação.

Durante a eletrocoagulação, ocorre oxidação do metal no ânodo (Reação 1) e oxidação na superfície do eletrodo (Reação 2).



Cabe ressaltar que os eletrodos de Zn são eficientes na remoção de poluentes em comparação à aplicação de outros eletrodos, como por exemplo, o de alumínio e do ferro (PRAJAPATI et al., 2016).

De acordo com Ali, Asim e Khan (2012), experimentos com a utilização de eletrodos de (Zn) foram capazes de remover arsênio com concentração inicial de 2,0 mg L⁻¹ em até 99,89% em solução aquosa, com pH 6,0 e temperatura a 30 °C durante 16 min de processo, sem qualquer contaminação secundária. Hussin et al. (2017) verificaram que eletrodos de Zn foram capazes de remover chumbo em até 99,9% com 10 min de tratamento em pH 7,0.

A eletrocoagulação, com eletrodos de zinco, para processos de remoção e reutilização de fósforo presente em águas residuárias, constitui um campo bastante promissor, e ainda assim sem trabalhos reportados na literatura técnico-científica.

Na Tabela 1, são apresentados alguns estudos com aplicação da eletrocoagulação para remoção de fósforo de distintas águas residuárias, com o emprego de diferentes materiais com eletrodos e condições experimentais. É possível observar assim, que a aplicação possui elevada eficiência de remoção, a partir da utilização dos eletrodos de alumínio, ferro, titânio com 99% eficiência.

Tabela 1 - Aplicações da eletrocoagulação na remoção de fósforo com diferentes eletrodos.

| Poluente | Efluente | Densidade de corrente (mA cm ⁻²) | pH | Eletrodo (Ânodo/Cátodo) | Área submersa do eletrodo (cm ²) | Distância entre eletrodos (mm) | Tempo (min) | Conc. PO ₄ ³⁻ (mg L ⁻¹) | Remoção (%) | Volume do reator (L) | Referência |
|----------|--------------------|--|------|-------------------------|--|--------------------------------|-------------|---|-------------|----------------------|------------------------|
| Fosfato | Águas amarelas | 30,00 | 8,0 | Fe/Fe | 50 | 3 | 60 | 4200 | 98 | 4 | Inan e Alaydin (2013) |
| Fósforo | Águas | 10,00 | 2 | Al/Al | 50 | 5 | 140 | 100 | 65 | 1,8 | Attour et al. (2014) |
| Fósforo | Efluente sintético | 2,00 | 2 | Al/Al | 13,32 | 2,5 | 50 | 1,75 | 99 | 1 | Franco et al. (2017) |
| Fósforo | Efluente sintético | 0,90 | 2 | Al/Al | 50 | 5 | 140 | 100 | 100 | 1,8 | Franco et al. (2017) |
| Fósforo | Efluente Doméstico | 2,00 | 4,0 | Al/Ti | 62 | 11 | 50 | 52 | 99 | 0,35 | Omwene e Koby (2018) |
| Fósforo | Efluente Doméstico | 2,00 | 8,52 | Fe/Ti | 62 | 11 | 100 | 52 | 99 | 0,35 | Omwene e Koby (2018) |
| Fosfato | Efluente sintético | 1090 | 4,00 | Al/Al | 110 | 10 | 59,19 | 48,55 | 99,33 | 1,7 | Judicael et al. (2019) |
| Fosfato | Efluente sintético | 850 | 3 | Fe/Fe | 110 | 10 | 47,48 | 26,8 | 80,74 | 1,7 | Judicael et al. (2019) |

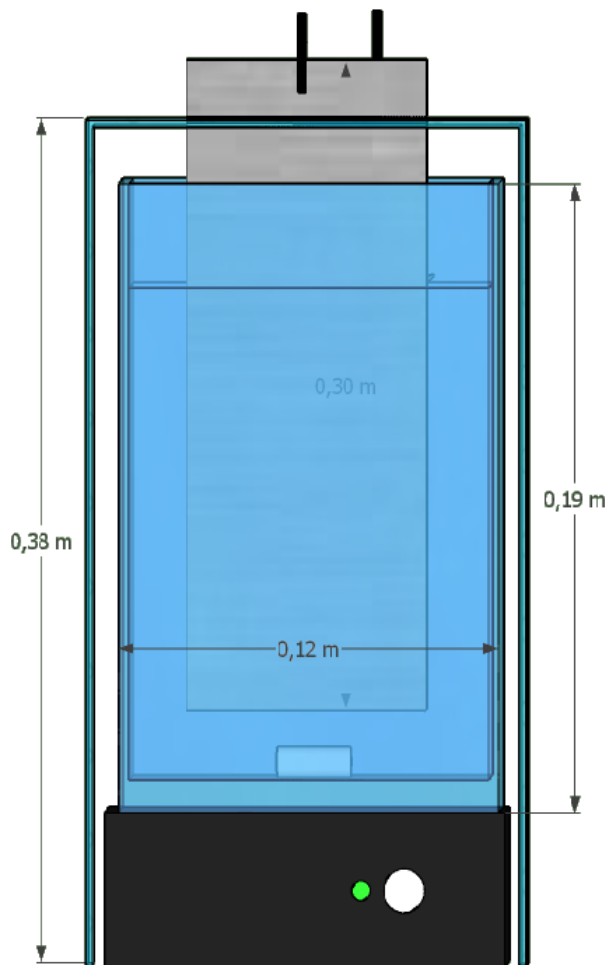
Legenda: pH: potencial hidrogeniônico.

Fonte: Autoria própria (2020).

3.3.1. Eletrodos

A disposição dos eletrodos no reator é um fator considerável para a eficiência do sistema de eletrocoagulação, pois estes podem ser adaptados conforme a necessidade e a exigência de cada processo.

Figura 1- Disposição dos eletrodos (1) de zinco no reator.



Fonte: Autoria própria (2021).

Dentre os fatores a serem considerados no processo de eletrocoagulação, merece destaque o espaçamento entre eletrodos, pois o espaçamento demasiado entre eles, pode provocar o aumento de tensão entre as células, e conseqüentemente, o aumento do consumo de energia (BAYRAMOGLU, EYVAZ e KOBAYA, 2007). Estes autores, indicam que o espaçamento seja inferior a 10 mm. Sahu, Mazumdar e Chaudhari (2014), consideram que a área submersa do eletrodo influencia diretamente na densidade da corrente e na produção de bolhas.

Os materiais comumente utilizados nos eletrodos são: ferro e alumínio, por apresentarem menor custo e serem de fácil aquisição. Porém, os metais Al, Ag, As, Ba, Ca, Cu, Cd, Cr, Fe, Mg, Na, Si, Sr e Zn, também possuem potencial para utilização como eletrodos (MICKLEY, 2009).

O zinco, é um elemento químico metálico de símbolo Zn, com exploração relativamente fácil (RUSSELL, 2006). Este elemento, pode ser empregado como óxido de Zn e sulfeto de Zn no recobrimento de outros metais, na fabricação de ligas, medicamentos, suplementos, e ainda como metal de sacrifício.

A opção pela utilização do Zn na eletrocoagulação para remoção de fósforo em solução aquosa, dá-se pelo fato de que este elemento desempenha funções que contribuem para preservação da qualidade ambiental em comparação ao emprego de outros metais.

Valente (2012), destacou a viabilidade da utilização de eletrodos de Zn no tratamento de efluentes industriais de laticínio, por eletrocoagulação. O autor, obteve remoções de 58% de DQO, 76,8% de sólidos suspensos totais (SST), 91,3% de turbidez e de 95% sólidos suspensos voláteis (SSV) em pH 11,0, com densidade de corrente de 86,2 A cm⁻² e eletrodos de Zn. Franco et al. (2017), constataram que a faixa de pH ideal para melhor eficiência de remoção de fósforo encontra-se entre 5,00 e 10,0.

3.3.2. pH da solução eletrolítica

O pH do efluente, tratado por eletrocoagulação, afeta a eficiência da corrente aplicada e a solubilidade dos hidróxidos metálicos. De acordo com Chen (2004), o consumo de energia é maior quando o pH é neutro, mantendo-se próximo de 7,0, devido à variação da condutividade. Por exemplo, se a condutividade for alta, o efeito do pH não é significativo.

Conforme verificado por Chen (2004), o efluente pode variar de pH ácido para pH básico, onde o aumento do pH, em condições ácidas, é atribuído à liberação de hidrogênio no cátodo na eletrocoagulação.

3.3.3. Densidade de Corrente

A utilização da eletrocoagulação consiste na aplicação de corrente (i) contínua com uma fonte externa de alimentação, ligadas entre o ânodo de sacrifício e o cátodo, promovendo a eletrogeração de agentes coagulantes.

A densidade de corrente fornece controle aprimorado, melhor eficiência da eletrocoagulação e baixo custo de energia (HUSSIN et al., 2017). A corrente elétrica aplicada no processo de eletrocoagulação com a associação da área dos eletrodos fornece a densidade de corrente (j) e estabelece a quantidade de cátions metálicos liberados no ânodo.

É importante destacar que cada modelo de processo de eletrocoagulação, requer análise prévia específica, para que seja encontrada a corrente ideal a ser aplicada no processo.

O aumento exponencial da corrente pode diminuir a eficiência de remoção de poluentes no processo de eletrocoagulação à medida que passa a ocorrer competição entre a distribuição do metal e a ascensão de oxigênio. A densidade de corrente deve ser avaliada em conjunto com outros parâmetros operacionais como pH, temperatura, vazão, dentre os outros (CHEN, 2004).

Na Equação 1 é apresentado o cálculo para determinação da densidade de corrente (j), com base na relação da corrente (i) e da área dos eletrodos (s).

$$j = \frac{i}{s} \quad \text{Eq. 1}$$

Em que:

j = densidade de corrente (mA cm⁻²);

i = corrente (mA);

S = área dos eletrodos (cm²).

Assim, é possível aplicar a corrente contínua de forma a não influenciar o tratamento a qual foi aplicada, pois a temperatura eleva-se em função da densidade de corrente aplicada, podendo influenciar no resultado do trabalho. Conforme Franco et al. (2017), a faixa de densidade de corrente ideal para obtenção da melhor eficiência

de remoção de fósforo varia de 7,51 mA cm⁻² a 150,15 mA cm⁻² em pH 3 a 9, para concentração de PO₄⁻³ de 0,07 a 1,75 mg L⁻¹.

3.3.4. Tempo da eletrólise

Conforme Zhang et al. (2013), o tempo da eletrólise influencia diretamente no desempenho do experimento baseado na eletrocoagulação. Na China, em razão de necessidades econômicas, estéticas e recreativas foram construídos reservatórios de água, os quais passaram a ser denominados de águas para fins paisagísticos. A drenagem desses corpos d'água é fechada ou semifechada, o que favorece o excesso de nitrogênio e fósforo neles. Os autores obtiveram eficiências de remoção de 99,2% e 95,7% de fosfato com concentração de 15,9 mg L⁻¹ em 20 min e pH 7,2 e distância dos eletrodos de 10 mm.

A remoção dos poluentes depende diretamente da concentração de íons metálicos dissolvidos na solução (DROUICHE et al., 2009).

O tempo da eletrólise é variável, pois os processos de tratamento dependem do tipo de poluente a ser removido. O tratamento do fosfato apresenta evolução de remoção nos primeiros 5 min do processo. Contudo, para que níveis e/ou porcentagens maiores de remoção sejam alcançados, é necessária a aplicação do tempo médio de 20 min com densidade de corrente de 38,2 mA cm⁻² e pH final de 9,4 (TRAN et al., 2012).

Omwene e Kobya (2018), ressaltam que o tempo de remoção de fósforo pode ser variável quando utilizados cátodos e ânodos de metais distintos. Por exemplo, na utilização de eletrodos de alumínio, o tempo de tratamento é menor em comparação aos eletrodos de ferro. O tempo de eletrólise ideal para melhor eficiência de remoção de fósforo varia de 50 min a 60 min (FRANCO et al., 2017).

Diante das informações apresentadas neste estudo, optou-se pela utilização da técnica de eletrocoagulação com eletrodos de Zn para a remoção de fosfato em solução aquosa.

3.3.5. Condutividade

Conforme Attour et al. (2014), a remoção de poluentes é consideravelmente eficaz quando a condutividade é mais elevada, porém deve ser conhecida a natureza do poluente. Uma desvantagem da eletrocoagulação, é que a remoção pode ser reduzida caso o efluente possua baixa condutividade. A condutividade está relacionada com a resistência elétrica da solução em conduzir as cargas elétricas.

A remoção, o tempo de tratamento, o lodo gerado e o consumo de energia estão diretamente ligados à condutividade (HAKIZIMANA et al., 2017). Ainda, quando necessário, é possível aumentar a condutividade de uma solução ou de um efluente, adicionando eletrólitos, como o NaCl. Sahu, Mazumdar e Chaudhari (2014) adicionaram NaCl para aumento da condutividade e otimizaram seus resultados. A condutividade medida varia em relação ao efluente tratado conforme indicado por Franco et al. (2017) que reportaram a condutividade medida variável de 700 a 800 $\mu\text{S cm}^{-1}$, utilizando eletrodos de ferro e alumínio.

3.3.6. Temperatura

O efeito da temperatura no processo de eletrocoagulação ainda é um parâmetro pouco estudado (ATTOUR et al., 2014). Chen (2004), observou que o processo de remoção se estabiliza conforme a temperatura se eleva, formando flocos reduzidos mais propensos a se depositarem na superfície dos eletrodos.

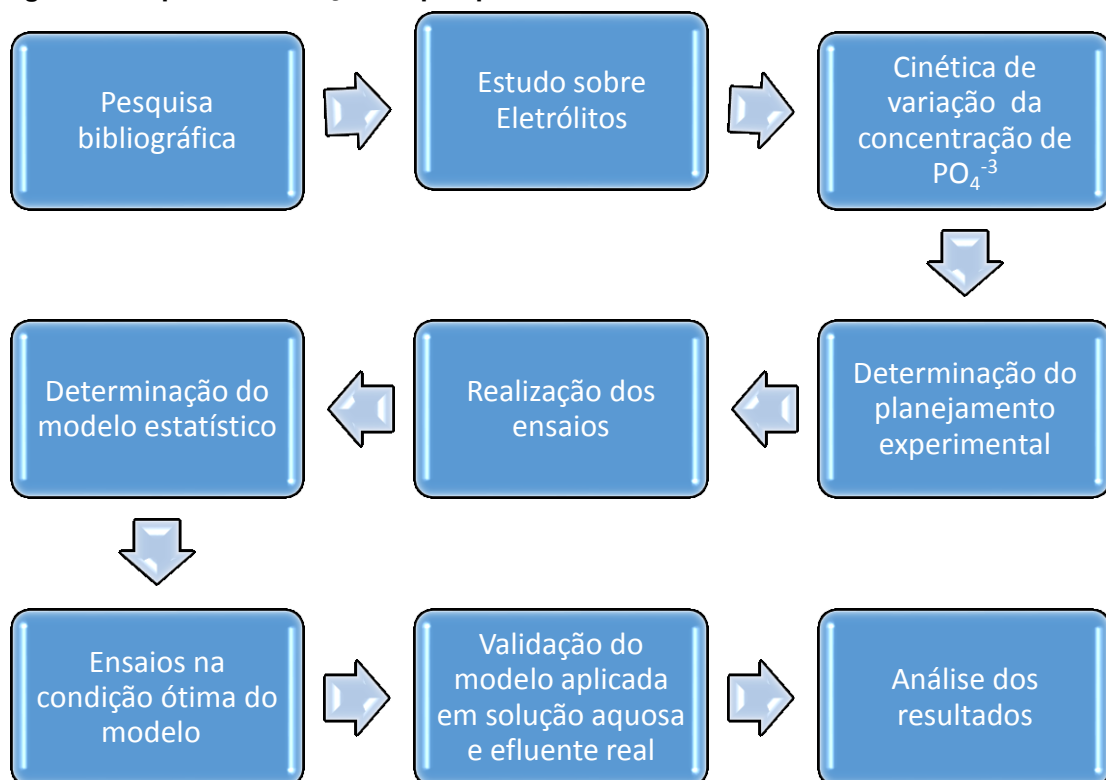
Ainda segundo Chen (2004), a condutividade se elevará proporcionalmente se a temperatura for excessiva, gerando consumo reduzido de energia. Attour et al. (2014) observaram que a taxa de remoção de fosfato melhora consideravelmente em temperaturas entre 20 °C e 50 °C, pois afetam diretamente a eficiência da flotação. Ele ainda destaca que temperaturas inferiores a 35 °C são indicadas para tratamentos de águas residuárias. Por outro lado, Franco et al. (2017) enfatiza que não há temperatura ideal para remoção de fósforo por eletrocoagulação.

4. METODOLOGIA

Neste capítulo são apresentados os aspectos metodológicos utilizados no desenvolvimento da presente pesquisa, como a descrição do aparato experimental, reagentes e padrões, equipamentos, métodos analíticos e planejamento experimental.

Na Figura 2 é apresentado um fluxograma com as etapas referentes ao desenvolvimento do trabalho.

Figura 2- Etapas de execução da pesquisa.

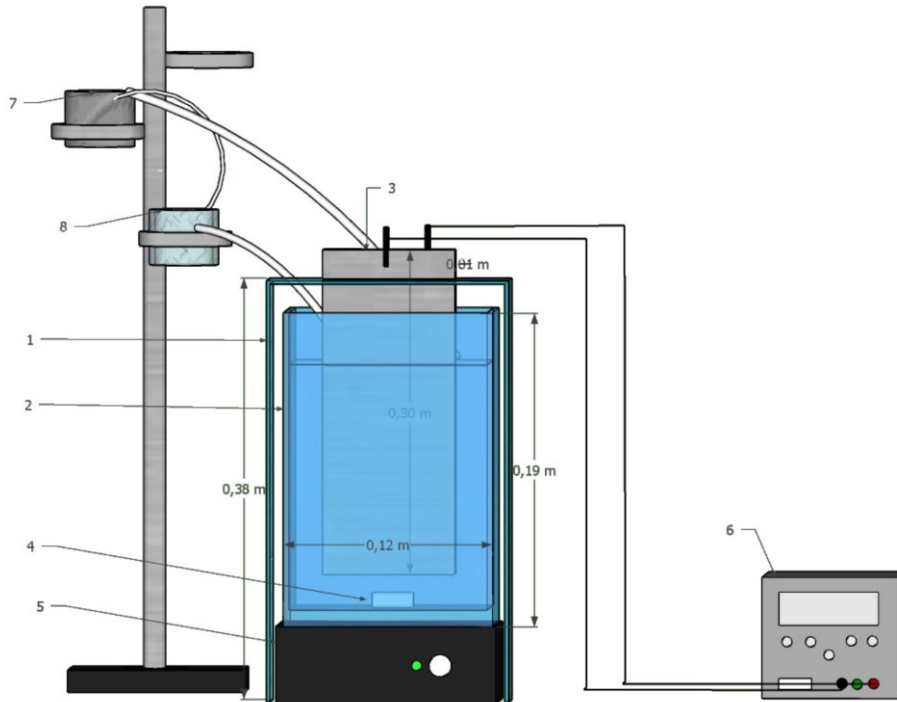


Fonte: Autoria própria (2021).

4.1. APARATO EXPERIMENTAL

O experimento foi desenvolvido em um reator em escala de bancada (volume útil de 2 L), construído em *plexiglass* e instalado nas dependências do Laboratório de Saneamento (LabSan) na UTFPR, Câmpus Curitiba, Sede Ecoville, (Figura 3).

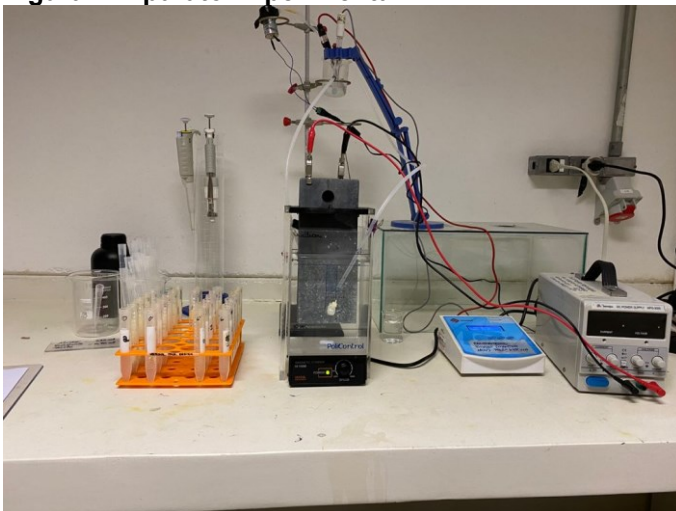
Figura 3- Desenho esquemático do sistema utilizado no experimento: (1) Suporte dos eletrodos, (2) reator eletrolítico, (3) eletrodos, (4) barra magnética, (5) agitador magnético, (6) fonte de alimentação, (7) bomba peristáltica, (8) becker.



Fonte: Autoria própria (2021).

Os eletrodos foram ligados em uma fonte de alimentação de corrente contínua Minipa (MPS-3005), com capacidade máxima de 5 A de corrente e 30 V de diferença de potencial (Figura 4). Uma bomba peristáltica (NKP-DCL-B08D), destinou-se para lançar a solução a um pequeno reservatório, no qual eram realizadas as leituras de pH e temperatura, e por meio da gravidade a solução retornava para o reator.

Figura 4- Aparato Experimental.



Fonte: Autoria própria (2021).

Para a construção do reator eletroquímico, foram utilizados 2 eletrodos metálicos de zinco do tipo placa com dimensões de 30 cm x 9,5 cm x 1 cm, espaçados 1,0 cm e área submersa de 324,5 cm² (15 cm x 9,5 cm x 1 cm), conforme indicado por Sahu, Mazumdar e Chaudhari (2014).

Os ensaios foram executados com duração de 60 min, conforme descrito por Franco et al. (2017), com dois eletrodos de zinco dispostos no reator com suporte de separadores projetados em 1 cm, para condicioná-los de forma padronizada e mantendo-os afastados do fundo do reator, conforme Sahu, Mazumdar e Chaudhari (2014).

Cada eletrodo foi mantido conectado à fonte de alimentação e parcialmente submerso (15 cm) em volume de 2 L de solução aquosa, mantidos em agitação por um agitador magnético.

4.2. REAGENTES E PADRÕES

No desenvolvimento da pesquisa foram utilizados reagentes de grau analítico sem purificação prévia, fornecidos pelo Laboratório de Saneamento (LabSan) da UTFPR, Câmpus Curitiba, Sede Ecoville. Os reagentes utilizados foram: fosfato de potássio monobásico (pureza $\geq 99\%$), Êxodo (Sumaré, Brasil); hidróxido de sódio (pureza $\geq 98\%$), Êxodo (Sumaré, Brasil); ácido sulfúrico (pureza $\geq 98\%$) Synth (Diadema, Brasil); cloreto de sódio (pureza $\geq 99\%$) Êxodo (Sumaré, Brasil); ácido ascórbico (pureza $\geq 98\%$) Êxodo (Sumaré, Brasil); tartarato de potássio (pureza $\geq 99\%$) Dinâmica (Jaraguá do Sul, Brasil); molibdato de amônia (pureza $\geq 99\%$) Synth (Diadema, Brasil).

4.3. EQUIPAMENTOS

Para execução da pesquisa foram utilizados os seguintes equipamentos: Espectrofotômetro HACH UV-Vis, modelo DR 5000 (Loveland, CO, EUA); pHmetro microprocessado de bancada Quimis modelo Q400M (Diadema, SP, Brasil); Mini Agitador Magnético (12VCD) modelo HI190m (Barueri, SP, Brasil); fonte de Alimentação Digital Simples 30V/5A Minipa modelo MPS-3005B (São Paulo, Brasil); Centrífuga 400 rpm 80-2B Daiki (Caxias do Sul, RS, Brasil); Bomba peristáltica com

potência de 5W e fluxo de 47 ml/min, NKP-DCL-B08D, Kamoer (São Paulo, SP, Brasil).

4.4. MÉTODOS ANALÍTICOS

Neste tópico são apresentados os métodos analíticos utilizados na pesquisa realizada no Laboratório de Saneamento (LabSan).

4.4.1. Curva analítica do fosfato

Para a determinação do fosfato nas amostras, fez-se necessário o preparo da curva analítica do fósforo na forma de fosfato, através do método 4500-P I (APHA, 2012).

Os pontos da curva do fosfato foram feitos em triplicata nas concentrações de 1,23; 2,46; 4,92; 7,40; 9,84; 12,3; 14,76 e 17,22 mg PO₄⁻³ L⁻¹.

Para leitura da absorbância nas amostras foi utilizado um espectrofotômetro HACH UV-Vis, modelo DR 5000 (Loveland, CO, EUA), com comprimento de onda (λ) de 882 nm.

Foram determinados os limites de quantificação e de detecção da concentração de fosfato em solução aquosa, conforme disposto:

$$\text{LOQ} = (3 \cdot \text{DP}) / \text{IC} \quad \text{Eq. 2}$$

$$\text{LOD} = (10 \cdot \text{DP}) / \text{IC} \quad \text{Eq. 3}$$

A determinação do fosfato nas amostras foi realizada de acordo com o procedimento descrito no método do ácido ascórbico (SM- 4500-P E) (APHA, 2012). A eficiência de remoção do fosfato foi calculada de acordo com a Equação 4.

$$n (\%) = [100 * (C_0 - C_e)] * \quad \text{Eq. 4}$$

Em que:

n = Eficiência da remoção de fosfato (%);

C_0 = Concentração inicial de fosfato dissolvido na solução (mg L^{-1});

C_e = Concentração final do processo de eletrocoagulação (mg L^{-1}).

4.4.2. Preparo da Solução Aquosa

No preparo da solução estoque de 500 mg L^{-1} , foram dissolvidos 2,1962g de fosfato de potássio monobásico em 1 L de água destilada em um balão volumétrico de capacidade de 1 L. A partir dessa solução foram preparadas concentrações de 10, 25, 50, 75 e 100 mg L^{-1} . Os volumes e as respectivas concentrações foram determinados de acordo com a equação geral da diluição (Eq. 5).

$$C_1 * V_1 = C_2 * V_2 \quad \text{Eq. 5}$$

Em que:

C_1 = Concentração da solução estoque (mg L^{-1});

V_1 = Volume da solução estoque (L);

C_2 = Concentração da solução desejada (mg L^{-1});

V_2 = Volume da solução desejada (L).

As soluções foram homogeneizadas com agitador magnético Mini Agitador Magnético (12 VCD), modelo HI190m (Barueri, SP, Brasil), e posteriormente transferidas para o reator em escada de bancada.

Para determinação da concentração do fosfato foram retiradas alíquotas de 20 mL (cada) no reator, durante o processo de eletrocoagulação em intervalos de 5 min durante 60 min para cada ensaio.

Após a coleta, as amostras foram acondicionadas em tubos Falcon (15 mL) e posteriormente centrifugadas a 300 rpm durante 10 min em centrífuga para separação das fases líquida e sólida.

Após a centrifugação, alíquotas de 2, 3, 5 mL da fase líquida foram acondicionadas em tubos de vidro borossilicato (10 mL) para posterior determinação da concentração do fosfato.

Para determinação da concentração de fosfato foram utilizados 0,88 g de ácido ascórbico dissolvidos em 50 mL de água destilada. Foram adicionados 0,35 mL de ácido ascórbico e 0,70 mL de reagente misto em cada tubo de vidro contendo a

amostra. Após 15 min, a mistura adquiriu tonalidade azul que possibilitou a leitura do teor de fosfato presente na solução no espectrofotômetro Hach UV-Vis DR5000 com comprimento de onda 882 nm.

4.4.3. Concentração inicial do reagente eletrolítico NaCl

Nas análises iniciais foram avaliadas as concentrações de NaCl de 500, 750, 1000, 1500 mg L⁻¹.

Os ensaios de eletrocoagulação foram realizados após estabilização da solução aquosa com pH inicial de 7,0, densidade de corrente de 10 mA cm⁻² e concentração de fosfato de 50 mg L⁻¹ em temperatura ambiente de 16,7 °C a 22,5 °C. Para ajustar o pH da solução foram utilizadas soluções de hidróxido de sódio (NaOH) e ácido sulfúrico (H₂SO₄).

4.4.4. pH da solução e temperatura

Durante os ensaios de eletrocoagulação foi determinado o pH da solução pelo método potenciométrico (método 4500-P), de acordo com procedimentos descritos em APHA (2012), valendo-se de um pHmetro microprocessado de bancada Quimis, modelo Q400M (Diadema, SP, Brasil). A temperatura (°C) foi determinada de acordo com o método (2550-B) descrito em APHA (2012).

4.5. DELINEAMENTO EXPERIMENTAL

A pesquisa foi inicialmente desenvolvida com um planejamento fatorial 2² com níveis (-1 e +1), pontos axiais (-1,414 e +1,414) e duplicata no ponto central (0), fazendo uso da metodologia de superfície de resposta (RSM, do inglês *surface response methodology*) e delineamento Box-Behnken no software *Statistica* 10 (durante o período de licença gratuita) para otimizar os resultados e analisar a influência das variáveis durante o processo de eletrocoagulação.

Para desenvolvimento do planejamento foram escolhidos os parâmetros pH e densidade de corrente (*j*) como variáveis codificadas de acordo com valores

reportados por Franco et al. (2017) e Inan e Alaydin (2013), conforme apresentado na Tabela 2.

A variável resposta adotada foi a porcentagem de remoção de fosfato no tempo de 60 min de eletrocoagulação, para as etapas iniciais de determinação do reagente eletrolítico e concentração inicial de fosfato.

Tabela 2 - Ensaio propostos de acordo com o planejamento fatorial e respectivas condições reacionais.

| Ensaio | Variáveis codificadas | | Variáveis descodificadas | |
|--------|--|----------|--|------|
| | Densidade de corrente (mA cm ⁻²) | pH | Densidade de corrente (mA cm ⁻²) | pH |
| 1 | (-) | (-) | 3,17 | 4,8 |
| 2 | (+) | (-) | 8,83 | 4,8 |
| 3 | (-) | (+) | 3,17 | 9,1 |
| 4 | (+) | (+) | 8,83 | 9,1 |
| 5 | (-1,414) | 0 | 2,00 | 7,0 |
| 6 | (+1,414) | 0 | 10,00 | 7,0 |
| 7 | 0 | (-1,414) | 6,00 | 4,0 |
| 8 | 0 | (+1,414) | 6,00 | 10,0 |
| 9 | 0 | 0 | 6,00 | 7,0 |
| 10 | 0 | 0 | 6,00 | 7,0 |

Legenda: pH: potencial hidrogeniônico.

Fonte: Autoria própria (2021).

O modelo estatístico pode ser validado através da comparação entre o valor da variável resposta proposta pelo modelo e a variável resposta observada experimentalmente, nas condições ótimas do tratamento. Com base nos resultados obtidos no ensaio de desejabilidade, foram realizados os estudos cinéticos na condição ótima do experimento (PEREIRA, 2020).

A partir dos dados obtidos nos ensaios com os eletrodos de Zn, foi determinado o modelo estático (nível de confiança de 95%, $\alpha = 0,05$) utilizando a eficiência de remoção do fosfato com variável resposta. A partir da condição ótima apresentada nos ensaios foi realizada a validação do modelo e comparação dos dados observados experimentalmente com os dados preditos na modelagem.

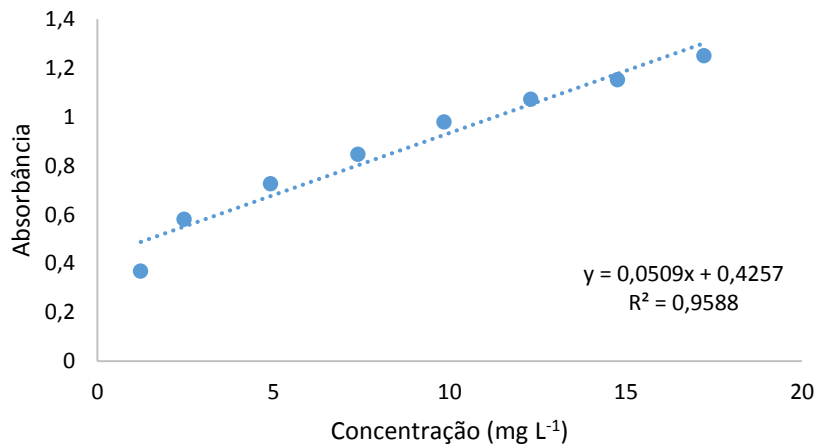
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesse capítulo são apresentados os resultados obtidos na presente pesquisa.

5.1. CURVA ANALÍTICA E DETERMINAÇÃO DO FOSFATO

Na Figura 5 é apresentada a curva analítica para quantificação do fosfato em solução aquosa.

Figura 5 - Curva analítica do fosfato.



Fonte: Autoria própria (2021).

A partir da curva analítica foi determinada a partir das Equações 2 e 3, o limite ótico de quantificação (LOQ) de 1,53 mg L⁻¹ e o limite ótico de detecção (LOD) de 0,46 mg L⁻¹.

Na Tabela 3 são apresentados os parâmetros obtidos pela regressão linear da curva analítica de fosfato.

Tabela 3 - Parâmetros obtidos pela regressão linear da curva analítica.

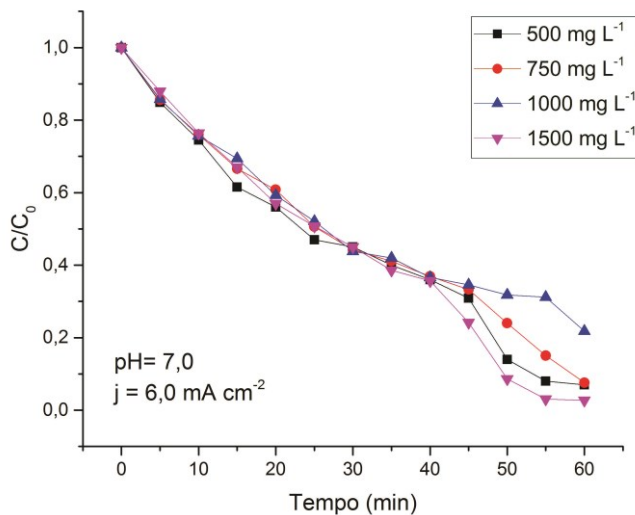
| | Coefficiente de determinação (R ²) | Coefficiente Angular | Coefficiente Linear | LOQ (mg L ⁻¹) | LOD (mg L ⁻¹) |
|-----------------|--|----------------------|---------------------|---------------------------|---------------------------|
| Curva Analítica | 0,9588 | 0,0509 | 0,4257 | 1,53 | 0,46 |

Fonte: Autoria própria (2021).

5.1.1. Determinação da concentração inicial do reagente eletrolítico NaCl

A variação da remoção de fosfato em relação à concentração inicial pela concentração final ao longo do tempo de eletrocoagulação, em função da concentração de NaCl, é apresentada na Figura 6.

Figura 6– Variação da remoção de fosfato durante o processo de eletrocoagulação com concentração do NaCl de 500, 750, 1000 e 1500 mg L⁻¹.



Fonte: Autoria própria (2021).

Na Figura 6 nota-se a relação direta entre a remoção de fosfato e a concentração do eletrólito suporte. No ensaio com concentração de 50 mg L⁻¹ de fosfato, foi observado ainda comportamento similar até 40 min para as concentrações de 500, 750, 1000 e 1500 mg L⁻¹ de NaCl. Já na concentração de 1000 mg L⁻¹ de NaCl, a eficiência de remoção foi de 78% no tempo de 60 min. Para as concentrações de 500, 750 e 1500 mg L⁻¹, as remoções foram de 93%, 92% e 100%, respectivamente.

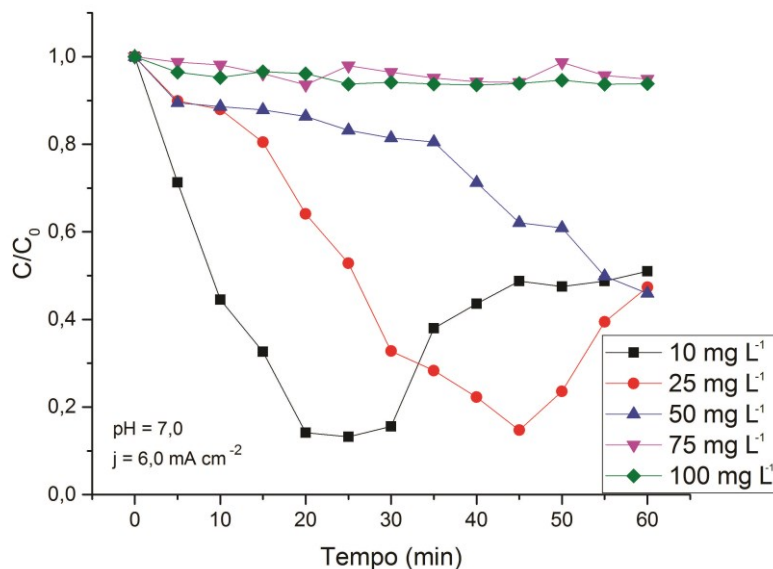
De acordo com Sahu, Mazumdar e Chaudhari (2014), o aumento excessivo na adição de NaCl provoca o aumento do consumo de ânodo. Dessa maneira, optou-se pela escolha da concentração de 500 mg L⁻¹ de NaCl a partir da análise da Figura 10.

5.1.2. Determinação da concentração inicial de fosfato

Na Figura 7 pode ser observada a variação da remoção do fosfato ao longo do tempo de cada ensaio. As concentrações de fosfato foram de 10, 25, 50, 75 e 100

mg L⁻¹, com pH e densidade de corrente variáveis, conforme planejamento estatístico apresentado na Tabela 3 e concentração de NaCl de 500 mg L⁻¹.

Figura 7- Variação de remoção do fosfato com variação da concentração inicial em 10, 25, 50, 75 e 100 mg L⁻¹.



Fonte: Autoria própria (2021).

Na Figura 7 é possível verificar o aumento na remoção da concentração de fosfato para as concentrações iniciais de 10 e 25 mg L⁻¹ de 2,18 % em 5 min e de 18,92 % em 15 min de eletrocoagulação, respectivamente. Os cátions predominam em pH ácido e os cátions metálicos precipitam com os íons de fosfato, o que pode explicar a eficiência do processo em menores valores de pH. De acordo com Attour et al. (2014), quando o pH aumenta a solubilidade varia, diminuindo a formação de hidróxido de zinco, o que explica a diminuição na eficiência do processo.

No tempo de 25 min, foi verificado aumento das eficiências de remoção para 99% com 10 mg L⁻¹ e para 45% com 25 mg L⁻¹. Contudo, a partir de 30 min, foi observado, nesta pesquisa, redução na remoção de fosfato 65% para 48%, aos 45 min, para concentração de 10 mg L⁻¹ de fosfato. Attour et al. (2014) observaram que o aumento da concentração inicial do fosfato de 30 para 60 mg L⁻¹ acarretou a eficiência de remoção de 14,5%.

Diante do exposto, constatou-se que o tempo de eletrocoagulação tem efeito positivo na eficiência de remoção de fosfato para a concentração de 50 mg L⁻¹. Essa relação já havia sido apontada por Judicael et al. (2019) na remoção de 99,33% de

ortofosfato na concentração de $48,55 \text{ mg L}^{-1}$ em efluente sintético utilizando eletrodos de alumínio em pH 4,0, j de 1090 mA cm^{-2} no tempo de 59,19 min.

Conforme apresentado na Figura 7, e igualmente percebido por Judicael et al. (2019), a remoção de fosfato está relacionada à concentração inicial, pois para maiores concentrações, a remoção reduziu em média 14,5%. Tendo em vista os resultados observados, há que se destacar que a remoção do fosfato ocorreu de forma satisfatória na concentração de 50 mg L^{-1} em comparação às demais concentrações estudadas, como também observado por Omwene e Kobya (2018) e Judicael et al. (2019).

Attour et al. (2014) comentaram que as principais contribuições na literatura científica são resumidas a escolha da concentração de 100 mg L^{-1} de fosfato nos trabalhos de eletrocoagulação.

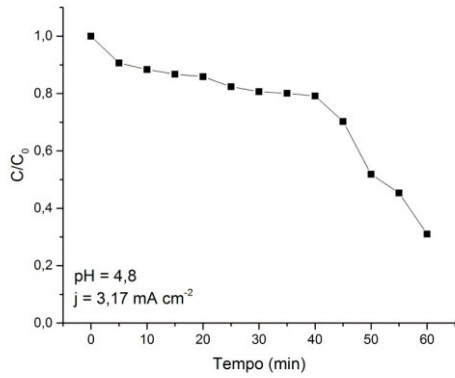
Para as concentrações de 75 e 100 mg L^{-1} verificou-se remoção de até 10% nas mesmas condições de densidade de corrente de $6,00 \text{ mA cm}^{-2}$ e pH 7,0.

5.1.3. Planejamento experimental para a eletrocoagulação com eletrodos de Zn

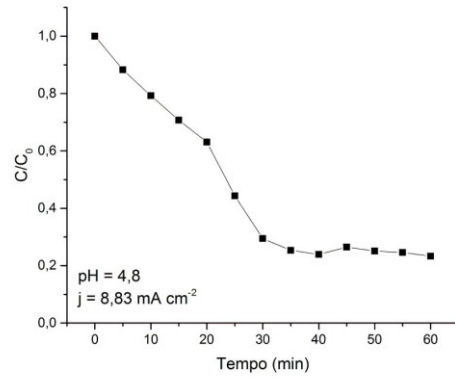
A partir dos resultados obtidos nos ensaios anteriores, realizou-se o delineamento experimental (Tabela 2) para avaliar remoção de fosfato em solução aquosa por EC (Figura 8).

Para as condições apresentadas na Figura 8, na concentração de 50 mg L^{-1} a eficiência de remoção foi de 54% em pH 7,0 e densidade de corrente de $6,0 \text{ mA cm}^{-2}$ no tempo de 60 min, conforme também observado por Attour et al. (2014), Omwene e Kobya (2018) e Judicael et al. (2019).

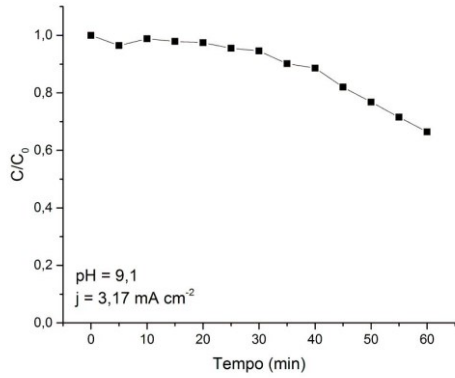
Figura 8 - Remoção de fosfato nos ensaios realizados de acordo com o planejamento fatorial: NaCl 500 mg L⁻¹, PO₄⁻³ 50 mg L⁻¹.



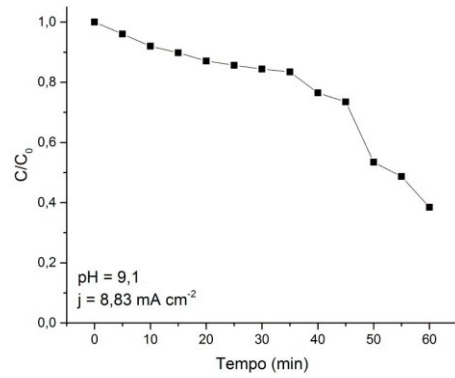
(a)



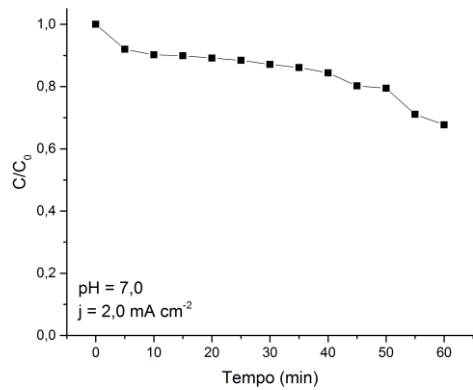
(b)



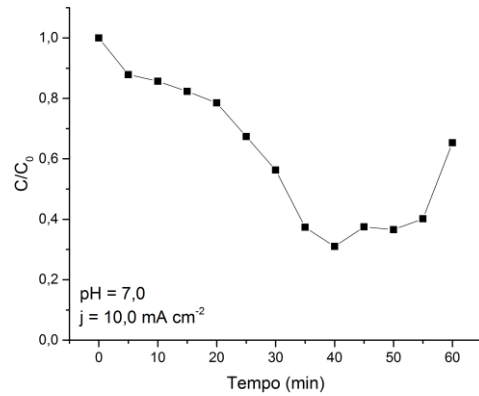
(c)



(d)



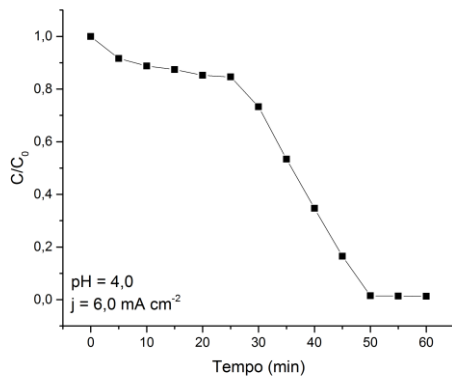
(e)



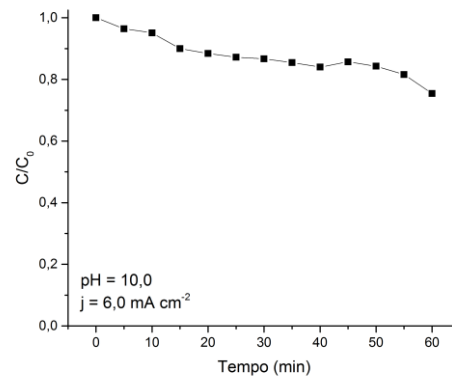
(f)

(continua)

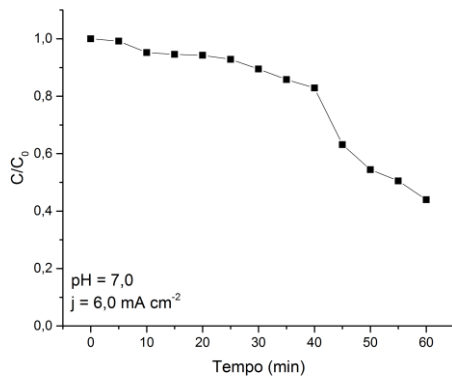
(conclusão)



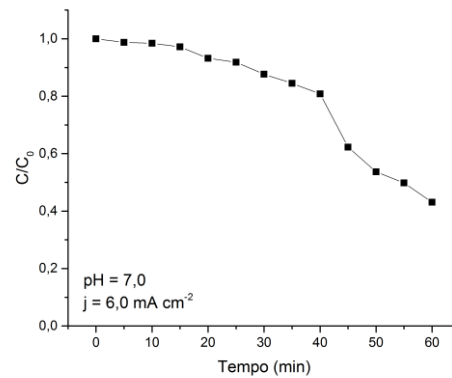
(g)



(h)



(i)



(j)

Nota: ensaios de 1 a 10 correspondem a (a) a (j)
Fonte: Autoria própria (2021).

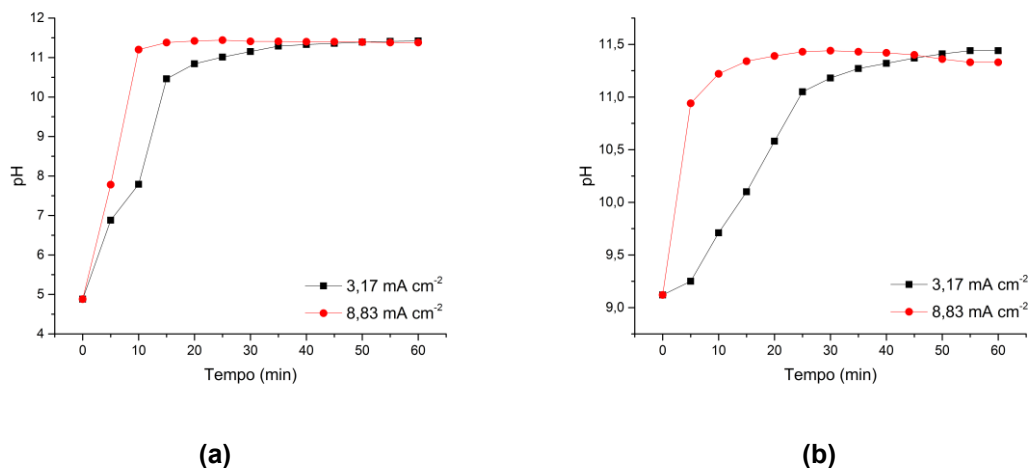
Nas Figuras 8c a 8h, é possível notar certa semelhança na eficiência de remoção de fosfato. Porém, vale destacar que na Figura 8h, foi observada remoção de 24,6% de fosfato, e na Figura 8g de 98,5% no tempo de 60 min, densidade de corrente de 6,00 mA cm⁻² e variação de pH de 4,0 e 10,0.

Quando o pH aumenta, há competição entre a precipitação de fosfato e a adsorção em hidróxido de zinco, dado que a cinética de adsorção é mais lenta que a cinética de precipitação (ATTOUR et al., 2014).

5.1.4. Variação do pH em relação ao tempo de eletrocoagulação

Na Figura 9 é apresentada a variação do pH nos ensaios conduzidos com pH inicial de 4,8 e 9,1 durante a eletrocoagulação, de acordo com o planejamento experimental da Tabela 3.

Figura 9 - Variação do pH durante os ensaios de EC com (a) $pH_i = 4,8$ e (b) $pH_i = 9,1$.



Fonte: Autoria própria (2021).

Durante os ensaios, pode-se verificar o aumento do pH da solução ao longo do tempo da eletrocoagulação, independente do pH inicial e da densidade de corrente na solução aquosa.

O pH inicial é o parâmetro operacional que influencia diretamente o desempenho da eletrocoagulação. Para isso, uma série de experimentos foram realizados em vários níveis de pH (4,0 a 10,0) e da densidade de corrente (2,0 a 10,00 mA cm⁻²), para determinar o par ótimo destes parâmetros. A maior remoção de fosfato foi obtida em pH_i 4,8 e densidade de corrente de 8,83 mA cm⁻².

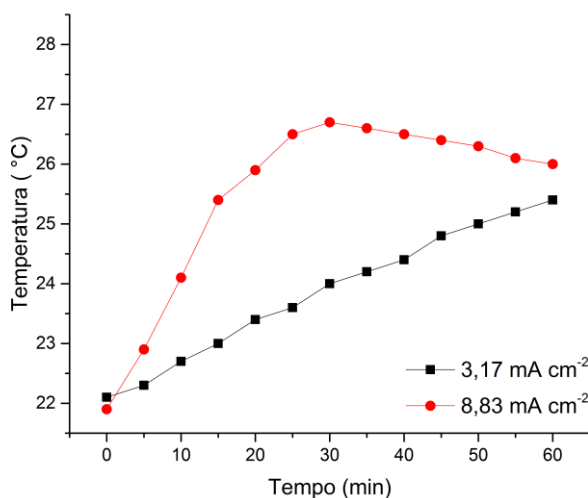
Durante a eletrocoagulação, notou-se aumento do pH para a mesma densidade de corrente, o que pode ter ocorrido devido à produção de íons de hidroxila OH⁻ no cátodo, conforme previamente reportado por Attour et al. (2014). Judicael et al. (2019) destacam que as moléculas de água ganham elétrons e se dissociam em íons hidroxila e gás de hidrogênio.

Porém, o efeito do pH não é significativo quando a condutividade é alta, de acordo com Chen (2004), mas afeta diretamente o consumo de energia em condutividade baixa.

Farihahusnah, Faisal e Gulnaziya (2017) constataram maior eficiência na remoção de chumbo utilizando eletrodos de Zn com o aumento do pH de 3,0 para 7,0, que atingiu níveis de remoção de 99,9% após 10 min do início do processo com densidade de corrente de $0,81 \text{ mA cm}^{-2}$.

Na Figura 10 é apresentada a variação de temperatura durante o processo de eletrocoagulação com pH inicial de 4,8.

Figura 10 - Variação de temperatura durante os ensaios de EC com pHi = 4,8.



Fonte: Autoria própria (2021).

Nos ensaios da EC com eletrodos de Zn foi observado aumento de $3,1 \text{ }^{\circ}\text{C}$ com j de $3,17 \text{ mA cm}^{-2}$ e $3,3 \text{ }^{\circ}\text{C}$ com j de $8,83 \text{ mA cm}^{-2}$ em pHi 4,8 e temperatura inicial de $22,1 \text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 60 min no processo.

Yang et al. (2021), observaram que, temperaturas inferiores a $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ são indicadas para remoção de fosfato em água, pois ocorre o encolhimento dos poros dos eletrodos, resultando em flocos mais compactados, que são facilmente depositados na superfície dos eletrodos.

A elevação da temperatura no ensaio com maior densidade de corrente se deve a maior energia fornecida para a solução. De acordo com as reações eletroquímicas, quanto maior a temperatura da solução, maior será a condutividade elétrica, conseqüentemente, o menor consumo de energia elétrica (CRESPILHO; REZENDE, 2004).

5.2. DETERMINAÇÃO DO MODELO ESTATÍSTICO

Na Tabela 4 é apresentado o resumo do planejamento experimental com as variáveis codificadas e decodificadas e a variável resposta para as concentrações de 50 mg L⁻¹ de PO₄⁻³ e 500 mg L⁻¹ de NaCl no tempo de 15 min de eletrocoagulação.

Tabela 4 - Fatores experimentais e variável resposta

| Ensaio | Variáveis codificadas | | Variáveis decodificadas | | Variável resposta |
|--------|-----------------------|--|-------------------------|--|------------------------|
| | pH | Densidade de corrente (mA cm ⁻²) | pHi | Densidade de corrente (mA cm ⁻²) | Remoção de fosfato (%) |
| 1 | -1 | -1 | 4,8 | 3,17 | 2,54 |
| 2 | -1 | 1 | 4,8 | 8,83 | 29,24 |
| 3 | 1 | -1 | 9,1 | 3,17 | 13,26 |
| 4 | 1 | 1 | 9,1 | 8,83 | 10,18 |
| 5 | 0 | -1,414 | 7,0 | 2,00 | 10,09 |
| 6 | 0 | 1,414 | 7,0 | 10,00 | 17,69 |
| 7 | -1,414 | 0 | 4,0 | 6,00 | 12,59 |
| 8 | 1,414 | 0 | 10,0 | 6,00 | 9,99 |
| 9 | 0 | 0 | 7,0 | 6,00 | 5,37 |
| 10 | 0 | 0 | 7,0 | 6,00 | 2,81 |

Fonte: Autoria própria (2021).

Para verificar a influência dos parâmetros pH e densidade de corrente na remoção de fosfato em solução aquosa, foi realizada a análise dos efeitos estimados, conforme apresentado na Tabela 5.

Tabela 5 - Efeitos estimados para remoção do fosfato com eletrodos de Zn

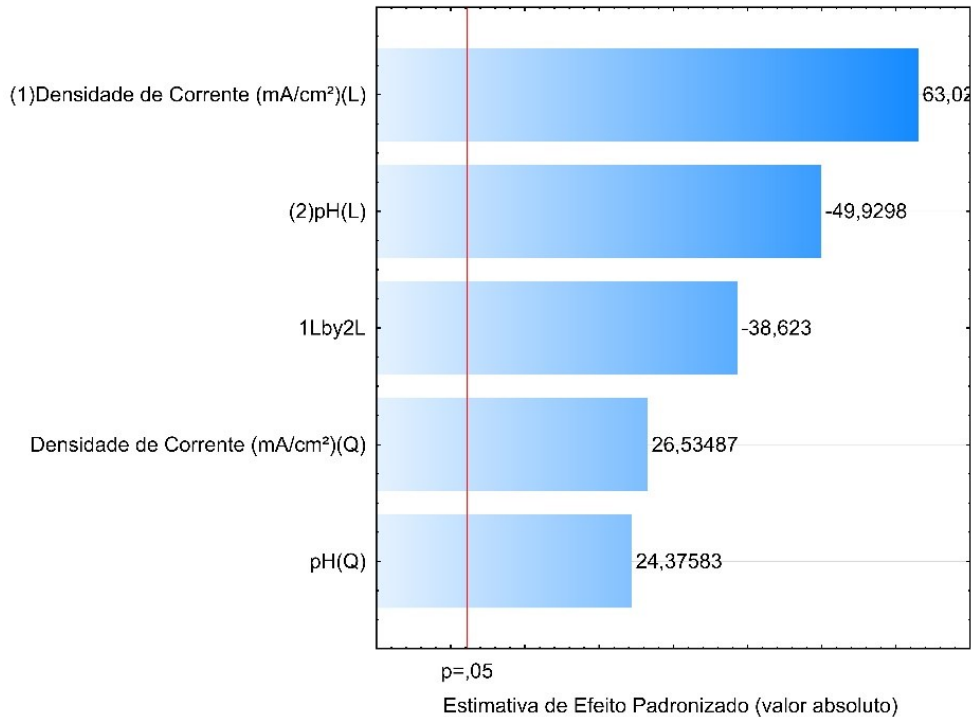
| | Efeito | Erro Padrão | T | p-valor |
|------------------|----------|-------------|----------|---------|
| Média/intercepto | 18,1721 | 0,5615 | 32,0977 | 0,0000 |
| J | 35,6827 | 0,5619 | 63,0220 | 0,0000 |
| j ² | 19,8771 | 0,7190 | 26,5349 | 0,0000 |
| pH | -28,2700 | 0,5661 | -49,9298 | 0,0000 |
| pH ² | 18,2598 | 0,7490 | 24,3758 | 0,0000 |
| j*pH | -30,9238 | 0,8006 | -38,6230 | 0,0000 |

Legenda: pH: potencial hidrogeniônico; j – Densidade de corrente; T – t de Student
Fonte: Autoria própria (2021).

É possível verificar que todos os fatores apresentados na Tabela 5, incluindo suas interações, foram considerados significativos para o processo (p -valor < 0,05) para o nível de confiança de 95%.

Na Figura 11 é possível observar a representação gráfica dos efeitos na remoção do fosfato por eletrocoagulação por meio do gráfico de Pareto.

Figura 11 - Gráfico de Pareto para remoção do fosfato com eletrodos de Zn.



Fonte: Autoria própria (2021).

A densidade de corrente (linear) apresentou maior influência no processo de eletrocoagulação, conforme pode ser observado no gráfico de Pareto ($T = 63,0220$). O acréscimo da densidade de corrente fez com que ocorra maior formação de agentes coagulantes e maior eficiência da remoção.

O efeito inverso do processo, em relação ao pH, resultou em valor negativo para o T de *Student* ($T = -49,9298$), que apontou relação inversamente proporcional entre o pH e a eficiência de remoção. Estes valores são condizentes com os resultados da Figura 10a, na qual foi possível observar maior remoção do fosfato em pH ácido. O mesmo comportamento foi verificado para a interação (linear) entre o pH e a densidade de corrente.

As demais interações entre os fatores apresentaram significância na eletrocoagulação ($p\text{-valor} < 0,05$), indicando os efeitos sinérgicos entre eles, os quais cooperaram positivamente ou negativamente para o processo.

A verificação da significância do modelo estatístico proposto foi realizada a partir da análise de variância (ANOVA), como apresentado na Tabela 6.

Tabela 6 - Análise de variância para a remoção do Fosfato com eletrodos de Zn.

| | Fonte de variação | SQ | GL | QM | F _{cal} | F _{tab} |
|-------------|--------------------|-----------|----|-----------|------------------|------------------|
| Remoção (%) | Regressão (modelo) | 11.865,61 | 5 | 2373,122 | 1851,372 | 3,739 |
| | Resíduo | 14,10 | 11 | 1,2818182 | | |
| | Total | 11863,51 | 19 | | | |

Legenda: SQ: soma quadrática; GL: grau de liberdade; QM: quadrado médio; F_{cal}: distribuição de Fischer calculada; F_{tab}: distribuição de Fischer tabelada com 5% de probabilidade. Fonte: Autoria própria (2021).

Ao comparar os resultados de F_{cal} e F_{tab}, observa-se que o F_{cal} > F_{tab}, indicativo de que o modelo de regressão apresenta significância no nível de confiança de 95,83% (NIST, 2019).

Tabela 7 - Coeficientes de regressão para o modelo estatístico de remoção de fosfato.

| | Coefficiente de regressão | Erro Padrão | T | p-valor |
|------------------|---------------------------|-------------|----------|---------|
| Média/intercepto | 18,1721 | 0,5661 | 32,0977 | 0,0000 |
| J | 17,8413 | 0,2830 | 63,0220 | 0,0000 |
| j ² | 9,9385 | 0,3745 | 26,5349 | 0,0000 |
| pH | -14,1350 | 0,2830 | -49,9298 | 0,0000 |
| pH ² | 9,1299 | 0,3745 | 24,3758 | 0,0000 |
| j*pH | -15,4619 | 0,4003 | -38,6230 | 0,0000 |

Legenda: pH: potencial hidrogeniônico; j – Densidade de corrente; T – t de Student. Fonte: Autoria própria (2021).

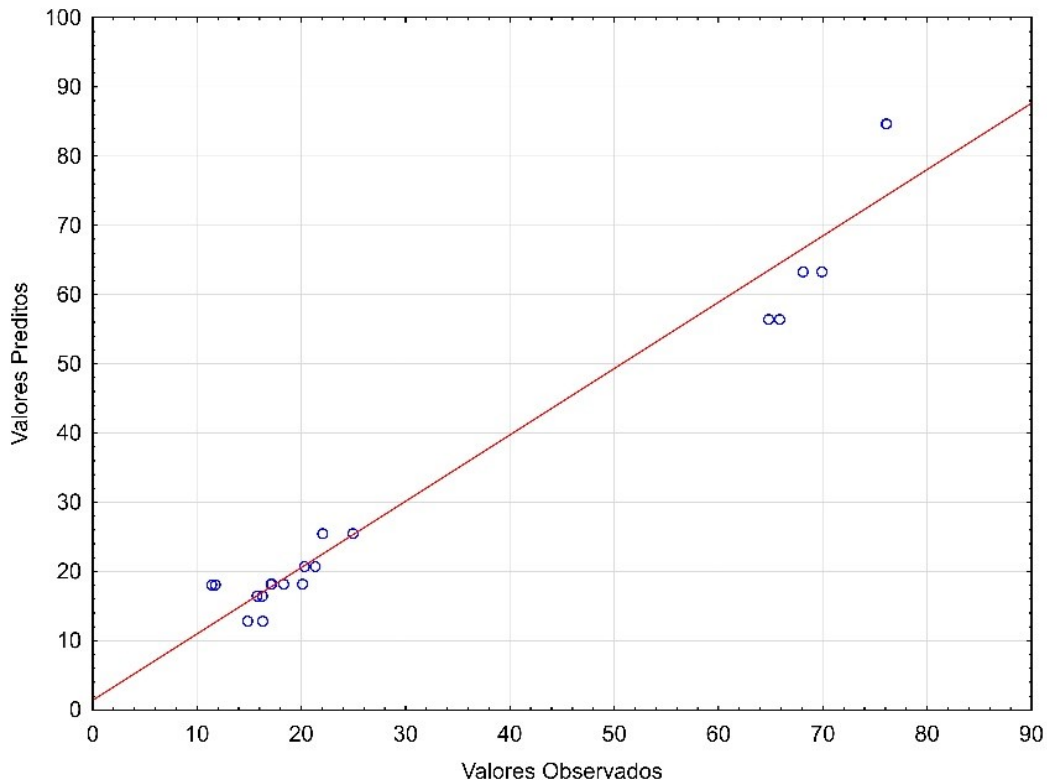
A partir dos resultados dos coeficientes de regressão apresentados na Tabela 7, a eficiência de remoção do fosfato pela eletrocoagulação pode ser descrita de acordo com a Equação 6.

$$z = 18,1721 + (17,8413 * x) + (-14,1350 * y) + (9,1299 * y^2) + (-15,4619 * x * y)$$

(Eq. 6)

Ao substituir os valores codificados das variáveis experimentais na Equação 6, foram obtidos os valores preditos pelo modelo para cada ensaio. A relação entre os valores preditos na Equação 6 e os valores obtidos experimentalmente é apresentada na Figura 12.

Figura 12 - Valores preditos em função dos valores obtidos para remoção do fosfato.

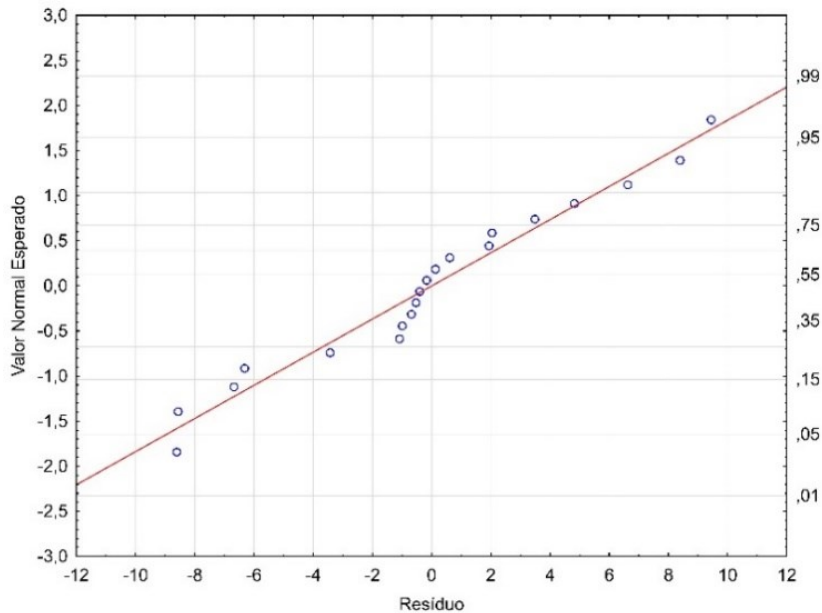


Fonte: Autoria própria (2021).

A relação entre os valores preditos e os valores obtidos originou o coeficiente de correlação (R^2) de 0,95836, apontando que o modelo pode explicar 95,84% dos valores de eficiência de remoção do fosfato.

Para verificar e corroborar a validade do modelo, realizaram-se verificações na distribuição dos resíduos em função do número de ensaios e o valor normal esperado em função dos resíduos, conforme apresentado na Figura 13.

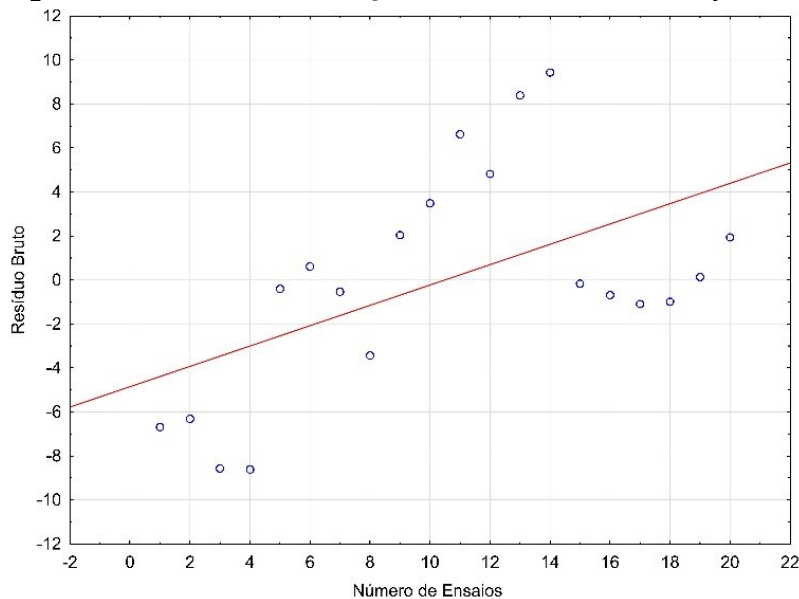
Figura 13 - Valores normais esperados em função do residual para remoção de fosfato.



Fonte: Autoria própria (2021).

Nas Figuras 12 e 13 é possível identificar a proximidade entre os valores normais esperados e os valores ajustados nos resíduos, o que reafirma a validade do modelo. A distribuição dos resíduos em função do número de ensaios é apresentada na Figura 14.

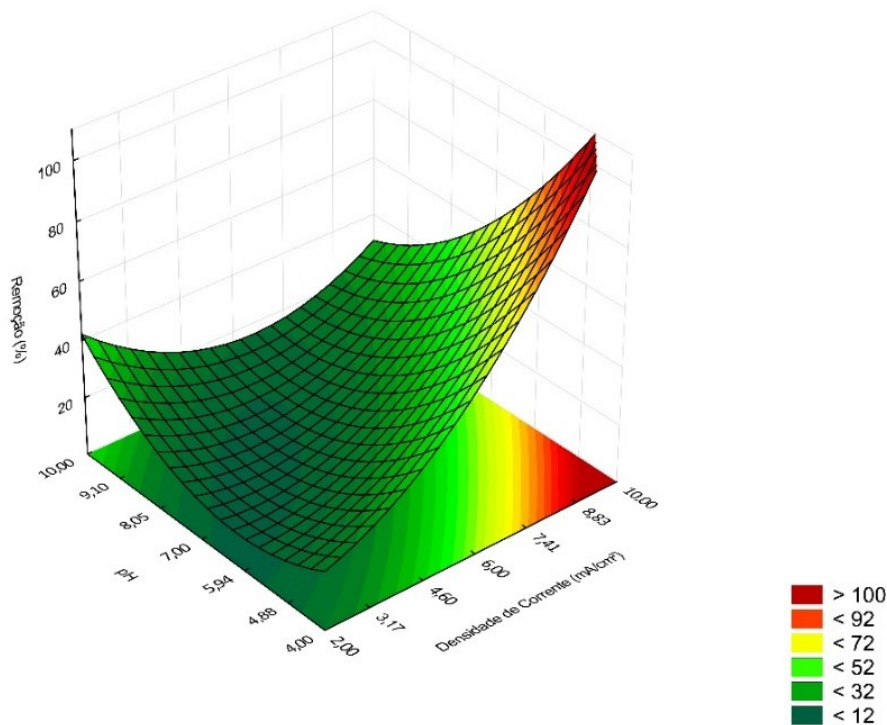
Figura 14 - Resíduos em função do número de ensaios para a remoção de fosfato.



Fonte: Autoria própria (2021).

A partir da Equação 6 foi elaborado o gráfico de superfície de resposta para otimizar o processo, dada a correlação do pH e a densidade de corrente (Figura 15).

Figura 15 - Superfície de resposta para as eficiências de remoção do fosfato.



Fonte: Autoria própria (2021).

A partir da relação entre o pH e a densidade de corrente, pode-se observar a combinação dessas variáveis independentes em relação a cada variável resposta, o que permitiu a identificação do ponto com maior eficiência de remoção.

A cor verde representa a remoção de fosfato inferior a 52%, a amarela representa remoção variável entre 53% e 72% e a cor vermelha representa remoção igual ou superior a 92%.

A eficiência na remoção, em relação à variação da densidade de corrente, foi maior nos ensaios realizados com j de $8,83 \text{ mA cm}^{-2}$ em pH 4,8. A menor eficiência na remoção, foi observada com densidade de corrente de $3,17 \text{ mA cm}^{-2}$ e em pH 4,8.

Conforme previamente reportado por Chen (2004), o pH do efluente varia de básico para ácido após o tratamento por eletrocoagulação.

5.3. ENSAIOS NA CONDIÇÃO ÓTIMA E VALIDAÇÃO DO MODELO

Para validação do modelo estatístico, fez-se necessário verificar a condição ótima de operação no ensaio de desejabilidade. Para tanto, foram utilizados os resultados obtidos no projeto experimental, sendo indicada a condição a ser adotada

nos ensaios para obtenção de melhores resultados de remoção de fosfato com eletrodos de Zn.

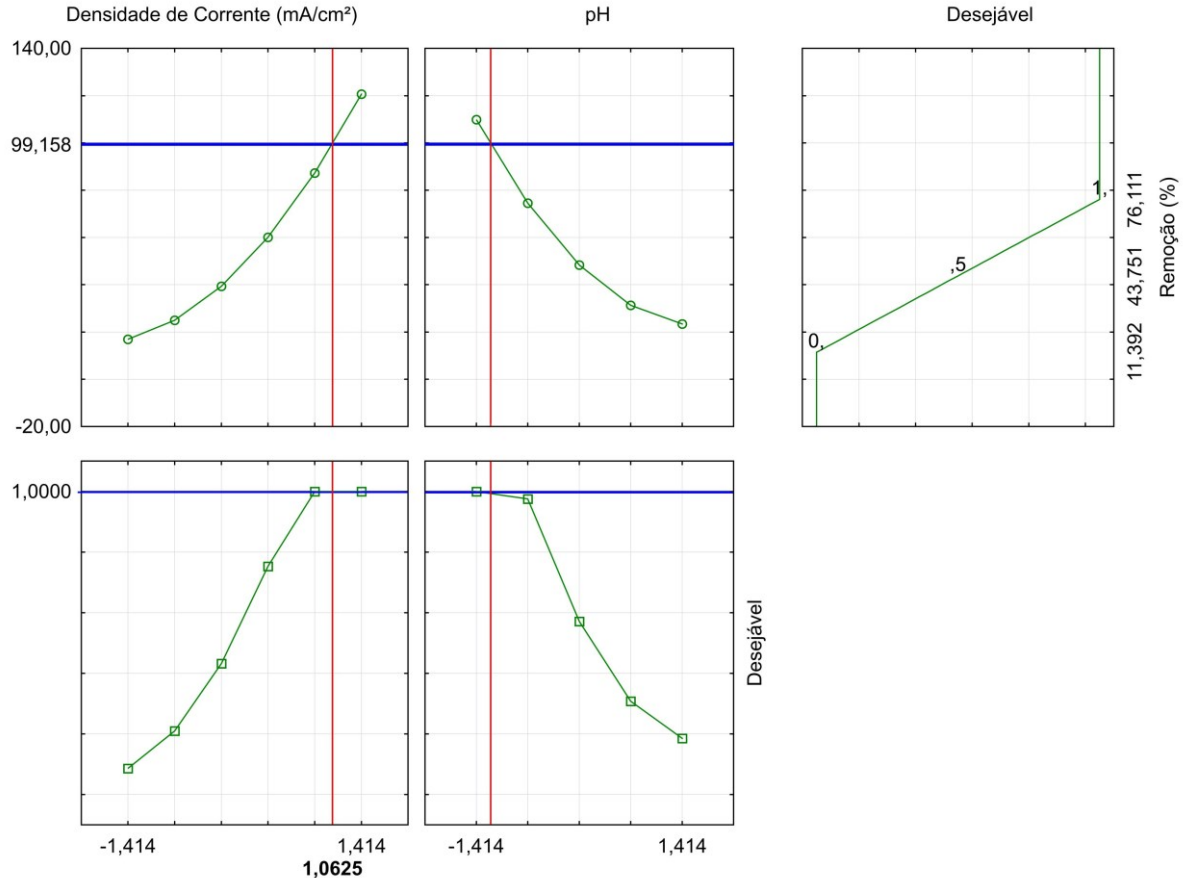
Na Figura 16 é possível observar o gráfico de desejabilidade com os valores descodificados das variáveis de densidade de corrente de $9,01 \text{ mA cm}^{-2}$ e pH 4,0 na condição ótima. A linha azul representa o valor ótimo de cada variável, a linha vermelha representa o melhor desempenho das variáveis, levando em consideração a máxima desejabilidade e a linha verde representa os dados analisados.

Por meio da análise da condição ótima, foram processados os valores descodificados da j de $9,01 \text{ mA cm}^{-2}$ e pH 4,0, que resultou na eficiência de remoção de fosfato de 97%. Os valores descodificados das variáveis densidade de corrente e pH são dados pelas Equações 7 e 8.

$$j = (2,1178 * \text{fator}) + 6 \quad \text{Eq. 7}$$

$$\text{pH} = (2,1178 * \text{fator}) + 6,996 \quad \text{Eq. 8}$$

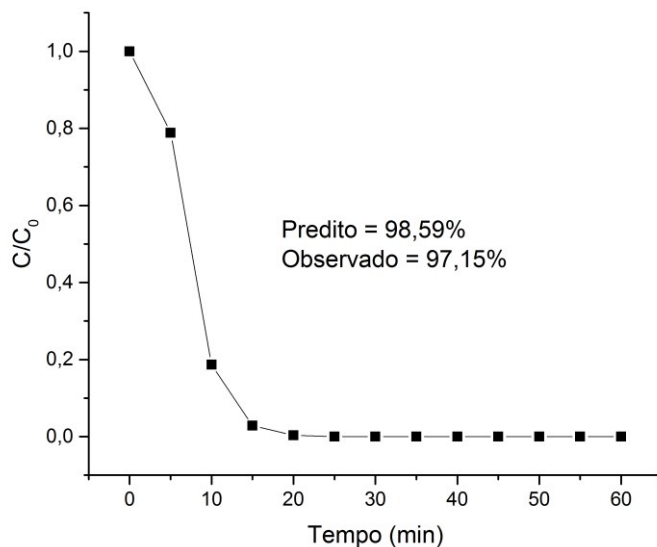
Figura 16 - Resultados do ensaio de desejabilidade aplicada à remoção de fosfato.



Fonte: Autoria própria (2021).

Com a aplicação das Equações 7 e 8 foram obtidos os valores de j de $9,01 \text{ mA cm}^{-2}$ e pH 4,0 a partir das análises dos resultados apresentados na Figura 16 com dados coletados no tempo de 15 min de ensaio. Verificou-se remoção de 97% do fosfato na condição ótima, isto é, no tempo de 20 min do processo de eletrocoagulação, indicando a validação do modelo estatístico aplicado (Figura 17).

Figura 17 - Remoção de fosfato com eletrodos de Zn na condição ótima.



Fonte: Autoria própria (2021).

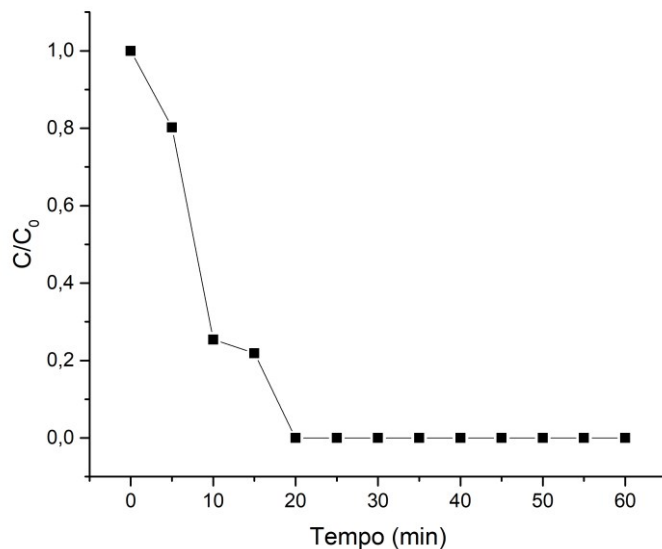
O modelo previu remoção de 98,59% e os resultados experimentais de 97,15% de fosfato em solução aquosa, ou seja, diferença de apenas 1,37% entre a eficiência de remoção predita e a obtida experimentalmente, corroborando validação o modelo estatístico desenvolvido (Figura 16). No apêndice A, são apresentados os valores observados.

A concentração remanescente de fosfato resultou em $0,063 \text{ mg L}^{-1} \text{ P}$. Tendo em vista que ele não é mencionado em nenhum dos documentos oficiais (CONAMA 430 e Portaria CEMA 70), os autores Ackermann et al. (1999) alertam que, embora não haja, formalmente, quantidade estabelecida, são exigidos valores de 5 mg L^{-1} de fósforo para indústrias de modo geral, e de 2 mg L^{-1} para o setor de indústria alimentícia, quando solicitam-se licença ambiental ou a outorga de uso da água. Dessa forma, o valor remanescente de fosfato obtido, atende é inferior ao teto estipulado.

5.4. ENSAIO DA CONDIÇÃO ÓTIMA SEM ADIÇÃO DE REAGENTE ELETROLÍTICO EM SOLUÇÃO AQUOSA

Na Figura 18 são apresentados os resultados da remoção de fosfato em solução aquosa sem a adição de reagente eletrônico (NaCl) para análise e comparação dos resultados previamente observados. Nestes ensaios foram aplicadas as condições ótimas obtidas no DCCR, sendo pH_i 4,0, j de $9,01 \text{ mA cm}^{-2}$ e concentração inicial de PO_4^{3-} de 50 mg L^{-1} .

Figura 18 - Remoção de fosfato com eletrodos de Zn na condição ótima sem adição do reagente eletrolítico.



Fonte: Autoria própria (2021).

A maior remoção de fosfato em solução aquosa ocorreu aos 20 min da eletrocoagulação, ou seja, variação de 5 min em relação aos resultados apresentados anteriormente (Figura 18). Dessa forma, pode-se afirmar que mesmo sem a adição do eletrólito suporte de NaCl, o processo de eletrocoagulação com eletrodos de Zn apresentou eficiência de remoção.

Logo, o aumento do tempo no processo de remoção pode ser relacionado à baixa condutividade da solução, pois segundo Libânio (2016) as águas naturais têm condutividade elétrica inferior a 10 uS cm^{-1} . Assim, como o processo de eletrocoagulação requer maior condutividade elétrica para que a corrente elétrica

consiga atingir toda a solução a ser tratada, é justificado o acréscimo do tempo de tratamento.

A variação do pH e da temperatura estão de acordo com os ensaios e com a adição do reagente eletrolítico, não havendo influência direta no processo.

5.5. ENSAIO DA CONDIÇÃO ÓTIMA COM EFLUENTE REAL COM ADIÇÃO DE REAGENTE ELETROLÍTICO

Na Tabela 8 são apresentados os resultados da caracterização de efluente bruto produzido em uma indústria de farinha de milho, disponibilizados por Kuhn (doutorado em andamento, 2021). Este efluente foi utilizado nos ensaios de eletrocoagulação nas condições ótimas obtidas no DCCR.

Tabela 8 - Caracterização físico-química do efluente bruto

| Parâmetro | Média | Unidade |
|--------------------------------|-------|-----------------------|
| pH | 3,9 | - |
| Turbidez | 653 | UNT |
| Condutividade | 2,36 | mS cm ⁻² |
| Ácidos voláteis | 1442 | mgHAc L ⁻¹ |
| DQO | 9652 | mg L ⁻¹ |
| DQO solúvel | 9488 | mg L ⁻¹ |
| P total | 15,72 | mg L ⁻¹ |
| P solúvel (membrana filtrante) | 7,61 | mg L ⁻¹ |

Legenda: pH: potencial hidrogeniônico; P total: fósforo total.

Fonte: Autoria própria (2021).

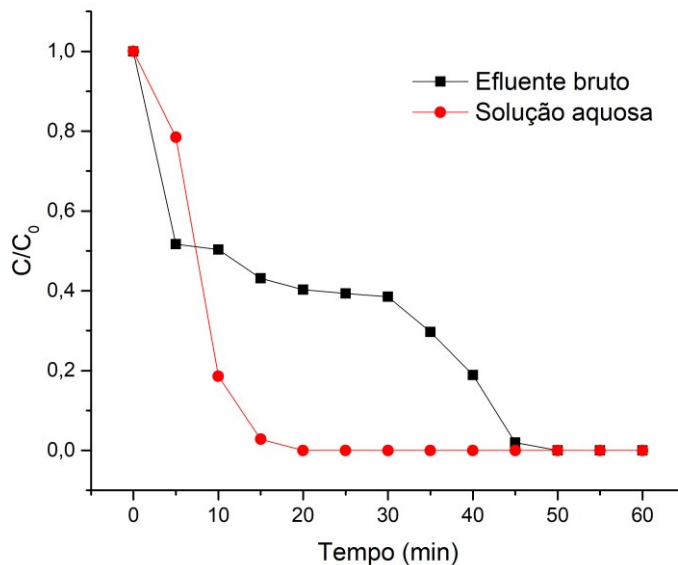
Por meio da análise dos dados apresentados na Tabela 8, é possível verificar a concentração de fósforo de 15,72 mg L⁻¹. Portanto, foi necessário fortificar o efluente bruto com fosfato para elevar a concentração inicial, conforme definido previamente no planejamento experimental. Assim, realizou-se, a fortificação do efluente com 0,15 g de fosfato para obtenção da concentração de 50 mg L⁻¹.

É válido destacar que a licença de operação da indústria tem como condicionante a concentração máxima de 3 mg L⁻¹ de fósforo no efluente tratado, indicando a necessidade de tratamento complementar do efluente e reforçando a importância da remoção do fosfato.

No caso de remoção de fosfato realizado no efluente bruto da fábrica de farinha de milho, os valores de remoção estão apresentados na Figura 19. São

apresentadas as variações da remoção de fosfato durante 60 min de eletrocoagulação na condição de j de $9,01 \text{ mA cm}^{-2}$ e pH 4,0 (par ótimo do DCCR) para o efluente bruto da indústria de farinha de milho e em solução aquosa.

Figura 19 - Remoção de fosfato na condição ótima aplicado ao efluente bruto fortificado e em solução aquosa.



Fonte: Autoria própria (2021).

A eficiência de remoção de fosfato aproximou-se de 100% para o efluente bruto e para a solução aquosa, como nota-se na Figura 19. Na solução aquosa, a remoção do fosfato foi significativa nos 15 min da eletrocoagulação, o que não foi verificado para o efluente bruto.

Após 45 min da eletrocoagulação, identificou-se a remoção de 99,81% com adição de 500 mg L^{-1} de NaCl, 50 mg L^{-1} de fosfato, pH 4,0 e densidade de corrente de $9,01 \text{ mA cm}^{-2}$ para o efluente bruto e para a solução aquosa.

A condutividade do efluente bruto foi de $2,36 \text{ mS cm}^{-1}$, a qual pode ter influenciado na menor remoção de fosfato, pois segundo Attour et al. (2014) quando a condutividade é próxima a 1 mS cm^{-1} , ocorre aumento do tempo de remoção de poluentes durante a eletrocoagulação. Por outro lado, a condutividade é elevada, na solução aquosa, devido à presença de vários tipos de ânions e cátions, proporcionando maior eficiência de remoção em menor tempo.

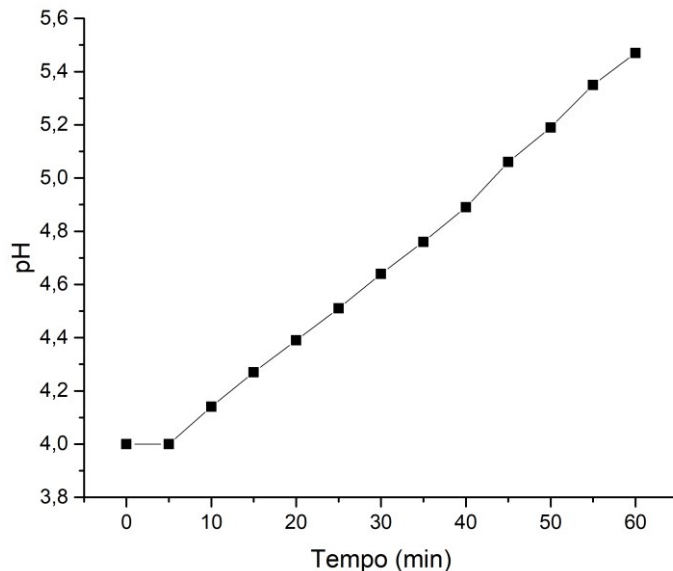
Houve aumento do tempo de remoção de 15 para 45 min nos ensaios com efluente bruto, que pode ter sido influenciado pela condutividade do próprio efluente,

como previamente apontado por Inan e Alaydin (2013) que obtiveram remoção de fosfato de 98% na eletrocoagulação de águas amarelas em pH 8 e j de 30 mA cm^{-2} , com eletrodos de Fe no tempo de 60 min.

5.5.1. pH do efluente bruto e temperatura

Na Figura 20 são apresentados os resultados das leituras do pH em função do tempo da eletrocoagulação do efluente bruto em pH 4,0, j de $9,01 \text{ mA cm}^{-2}$, NaCl de 500 mg L^{-1} e fosfato de 50 mg L^{-1} .

Figura 20 - Variação do pH durante o ensaio da EC com pH_i 4,0 e j = $9,01 \text{ mA cm}^{-2}$



Fonte: Autoria própria (2021).

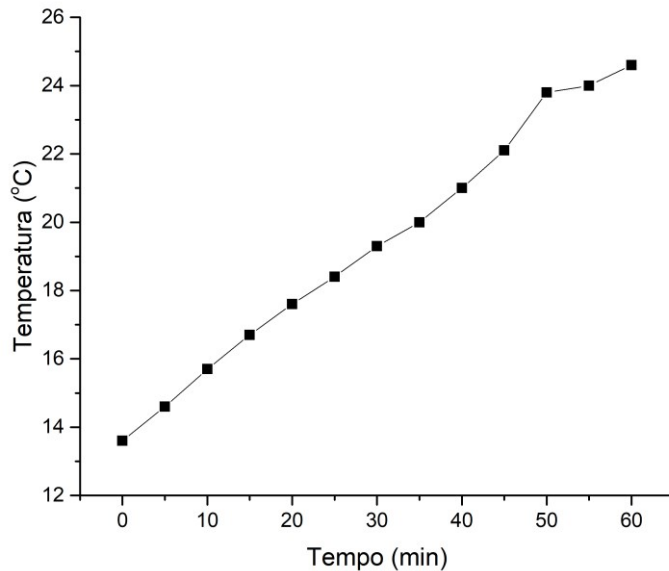
Como observado na figura acima, houve aumento do pH de 4,0 para 5,4 durante 60 min da eletrocoagulação, o que pode ter favorecido a remoção de fosfato. Segundo Yang et al. (2019), a remoção do fosfato ocorre facilmente em soluções com pH final variável de 5,0 a 7,0.

Judicael et al. (2019), justificaram o aumento do pH à produção de íons hidroxila pelo cátodo, durante a remoção de poluentes por eletrocoagulação.

Após a eletrocoagulação, o pH do efluente foi de 5,0 no tempo de 50 min, de acordo com estabelecido no padrão de lançamento da Resolução 430/2011 do Conama (BRASIL, 2011) de 5,0 a 9,0.

Já na Figura 21, é possível observar a variação da temperatura durante o processo da eletrocoagulação do efluente bruto em pH 4,0, j de 9,01 mA cm⁻², NaCl de 500 mg L⁻¹ e fosfato de 50 mg L⁻¹.

Figura 21 - Variação de temperatura durante os ensaios de EC com pH 4,0 e j de 9,01 mA cm⁻²



Fonte: Autoria própria (2021).

Notou-se aumento da temperatura inicial de 13,6 °C para 24,6 °C, ou seja, aumento de 11 °C durante 60 min da eletrocoagulação. De acordo com Chen (2004), é maior a eficiência de remoção de alguns poluentes em temperaturas menores que 35 °C, o que pode ter contribuído nesta pesquisa.

Ainda, segundo Cerspilho e Rezende (2014), a eficiência está relacionada ao aumento da atividade de destruição do filme de óxido de zinco na superfície dos eletrodos. Dessa maneira, com o aumento da temperatura, ocorre encolhimento dos poros, o que resulta em flocos mais compactos, que são facilmente depositados na superfície dos eletrodos. Além disto, o aumento da temperatura promove aumento da condutividade e o menor consumo de energia.

6. CONCLUSÕES

A partir do estudo realizado conclui-se que a eletrocoagulação com eletrodos de Zn, é possível na remoção de fosfato em solução aquosa.

O planejamento experimental e a metodologia de superfície de resposta foram de grande importância na otimização das variáveis pH inicial e densidade de corrente no processo de eletrocoagulação para remoção de fosfato em solução aquosa.

Os resultados dos ensaios mostraram eficácia no tratamento proposto, considerando que o tempo máximo de cada batelada de eletrocoagulação foram de 60 min, constatou-se que nos primeiros 15 min de tratamento, ocorreu remoção de 97,15% e aos 20 min remoção de 100%.

Na avaliação da influência do pH_i, verificou-se maior remoção do fosfato em pH ácido, sendo que ele se tornou básico ao final do processo. Para a densidade de corrente (j) foi observada a relação entre o maior valor de j e o maior percentual de remoção de fosfato.

Com apenas 15 min de eletrocoagulação com $j = 9,01 \text{ mA cm}^{-2}$ e $\text{pH} = 4,0$, obteve-se remoção de fosfato de 97,15%, atendendo ao padrão de lançamento em corpo hídrico.

Na aplicação da eletrocoagulação no efluente industrial proveniente de fabricação de farinha de milho, verificou-se que, nas condições de $j = 9,01 \text{ mA cm}^{-2}$ e $\text{pH} = 4,0$ a remoção de fosfato chegou a 99,81% aos 50 minutos de processo. Na variação do tempo da obtenção de remoção, deram-se as características do efluente bruto, as quais, podem ter afetado a condutibilidade do processo, mesmo com a adição do eletrólito suporte.

Para efluentes reais deve-se ajustar os parâmetros, como adição de eletrólitos superiores (para elevar a condutividade, logo, a densidade de corrente), correção de pH, amplificação da corrente inicial e da tensão aplicada.

Concluiu-se, dessa maneira, que o sistema e o modelo proposto, foram eficientes na remoção de fosfato em solução aquosa, ainda que, em efluentes brutos, o processo ocorra em um tempo maior.

Além do exposto, este trabalho pretende também, estimular novas pesquisas relacionadas a temática abordada, devido à importância do fosfato, bem como, da constatada escassez de publicações relativas à remoção deste poluente com processo de eletrocoagulação por meio de eletrodos de Zn.

REFERÊNCIAS

- ACKERAMANN, R. O. et al.. **Pollution prevention and abatement handbook 1998: toward**. World Bank Group, Washington, 1999. p. 471.
- ALI, I.; ASIM, M.; KHAN, T. A. **Arsenite removal from water by electro-coagulation on zinc–zinc and copper–copper electrodes**. International Journal of Environmental Science and Technology, 2012. p. 377-384. ISSN doi.org/10.1007/s13762-012-0113-z.
- ALMADA, E. V. C. **Proposta de mitigação da eutrofização na lagoa do Vigário-RJ através das macrófitas Eichhornia cassipes: de praga a fitorremediadora**. Universidade Estadual do Norte Fluminense. Campos dos Goytacazes, 2018. p. 93.
- APHA, A. P. H. A.-. **Standard Methods for the examination of water and wastewater**. 16Th. ed. Estados Unidos da América: [s.n.], v. 22a, 2012.
- ARAÚJO, J.; PAGANINE, J.; GUEDES, S. Em discussão. **Senado Federal**, 2014. Disponível em: <<http://www.senado.gov.br/noticias/jornal/emdiscussao/escassez-de-agua/materia.html?materia=brasil-nao-trata-a-maior-parte-do-esgoto-urbano.html#:~:text=Segundo%20dados%20do%20Instituto%20Trata,monitoravam%20a%20qualidade%20da%20%C3%A1gua.>>. Acesso em: 14 de abril 2021.
- ASSOCIAÇÃO Internacional do Zinco. **Zinc.org**. Disponível em: <<http://www.icz.org.br/upfiles/arquivos/publicacoes/o-zinco-no-meio-ambiente-compreendendo-a-ciencia.pdf>>. Acesso em: 25 novembro 2021.
- ATTOUR, A. et al. **Influence of operating parameters on phosphate removal from water by electrocoagulation using aluminum electrodes**. Separation and Purification Technology, v. 123, 2014. p. 124-129. ISSN doi.org/10.1016/j.seppur.2013.12.030.
- BAIRD, C. **Química Ambiental**. 2ª. ed. [S.l.]: Bookman, 2002.
- BAYRAMOGLU, M.; EYVAZ, M.; KOBYA, M. **Treatment of the textile wastewater by electrocoagulation: Economical evaluation**. Chemical Engineering Journal, v. 128, 2007. p. 155-161. ISSN doi.org/10.1016/j.cej.2006.10.008.
- BAZRAFESHAN, E. et al. **Heavy metals removal from aqueous environments by eletrocoagulation process - a systematic review**. Journal of Environmental Health Science & Engineering, 2015. p. 74. ISSN doi.org/10.1186/s40201-015-0233-8.
- BRASIL. Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), nº430. **Dispõe obre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementares**, maio 2011.
- BRASIL, T. Trata Brasil. **Trata Brasil Saneamento é Saúde**. Disponível em: <<http://tratabrasil.org.br/saneamento/principais-estatisticas/no-brasil/esgoto>>. Acesso em: 02 abr. 2021.

CHEN, G. electrochemical technologies in wastewater treatment. **Separation purification technology**, v. 38, p. 11-41, 2004. ISSN doi.10.1016/j.seppur.2003.10.006.

CHEN, M.; GRAEDEL, T. E. **A half-century of global phosphorus flows, stocks, production, consumption, recycling, and environmental impacts**. *Global Environmental Change*, v. 36, p. 139-152, 2016. ISSN doi.org/10.1016/j.gloenvcha.2015.12.005.

CHERNICHARO, C. A. D. L. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias**. 2^a. ed. [S.I.]: UFMG, v. 5, 2007.

CORDELL, D.; DRANGERT, J.-O.; WHITE, S. **The story of phosphorus: Global food security and food for thought**. *Global environmental Change*, v. 19, p. 291-305, maio 2009. ISSN doi.org/10.1016/j.gloenvcha.2008.10.009.

CRESPILHO, F. N.; REZENDE, M. O. O. **Eletroflotação: Princípios e aplicações**. São Carlos: RiMa, 2004. 96p.

DROUICHE, N. et al. **Study on the treatment of photovoltaic wastewater using electrocoagulation: Fluoride removal with aluminium electrodes—Characteristics of products**. *Jornal of hazardous materials*, v. 169, set. 2009. p. 65-69. ISSN doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.03.073.

ELSER, J.; BENNET, E. A broken biogeochemical cycle. **Nature**, v. 748, 2011. p. 29-31. ISSN <https://doi.org/10.1038/478029a>.

EMAMJOMEH, M. M.; SIVAKUMAR, M. **Review of pollutants removed by electrocoagulation and electrocoagulation/flotation processes**. v. 90, 2009. p. 1663-1679. ISSN doi.org/10.1016/j.jenvman.2008.12.011.

ESTEVEZ, F. de A. **Fundamentos da Limnologia**. Editora Interciência, 3^a Edição, p. 826, São Paulo, 2011.

FARIHAHUSNAH, H.; FAISAL, A.; GULNAZIYA, I. **Remoção de chumbo por eletrocoagulação solar fotovoltaica usando um novo eletrodo de zinco perfurado**. *Journal of Cleaner Production*, p. 206-216, 2017. ISSN dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.01.096.

FIXENN, P. E. **Reservas mundiais de nutrientes dos fertilizantes**. Curitiba, junho 2009. 65p. Disponível em: <<https://docs.ufpr.br/~nutricao/plantas/reservas.pdf>>. Acesso em: fev. 2021.

FRANCO, D. et al. **Removal of phosphate from surface and wastewater via electrocoagulation**. *Journal of Environmental Management*, v. 108, 2017. p. 589-596. ISSN 10.1016/j.ecoleng.2017.07.031.

GALVÃO, A. D. C. J.; PAGANINI, W. D. S. **Aspectos conceituais da regulação dos serviços de água e esgoto no Brasil**. *Eng. Sanit. Ambient*, v. 14, , 2009. p. 79-88. ISSN doi.org/10.1590/S1413-41522009000100009.

GARCIA-SEGURA, S. et al. **Electrocoagulation and advanced electrocoagulation processes: A general review about the fundamentals, emerging applications and its association with other technologies**. Elsevier, v. 801, 2017. p. 267-299. ISSN 10.1016/j.jelechem.2017.07.047.

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

HUSSIN, F. et al. **Removal of lead by solar-photovoltaic electrocoagulation using novel perforated zinc electrode**. Journal of Cleaner Production journal, v. 147, 2017. p. 206-216. ISSN doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.01.096.

INAN, H.; ALAYDIN, E. **Desalination and Water Treatment Phosphate and nitrogen removal by iron produced in electrocoagulation reactor**. Desalination and Water Treatment, 2013, p. 7-9. ISSN doi: 10.1080/19443994.2013.787950.

JAMA-RODZEŃSKA, A. et al. **Waste to phosphorus: A transdisciplinary solution to P recovery from wastewater based on the TRIZ approach**. Journal of Environmental Management, v. 287, junho 2021. ISSN doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112235.

JUDICAEL, A. et al. **Electrochemical removal of phosphate from synthetic effluent: A comparative study between iron and aluminum by using experimental design methodology**. Elsevier, junho 2019. p. 184-195. ISSN doi.org/10.1016/j.psep.2019.07.003.

KUHN, D. C. **Adsorção e dessorção de fosfato em solução aquosa utilizando cimento branco e concreto aerado autoclavado in natura e ativado**. Doutorado em andamento. UTFPR. 2021 .

LEINWEBER, P. et al. **Handling the phosphorus paradox in agriculture and natural ecosystems: Scarcity, necessity, and burden of P**. *Ambio*, nov. 2017. p. 3-19. ISSN DOI 10.1007/s13280-017-0968-9.

LENS, P.; ZEEMAN, G.; LETTINGA, G. **Decentralised Sanitation and Reuse**. Disponível em: < [LENZI, E.; FAVERO, J. O. B.; LUCHESE, E. B. **Química da água - ciência vida e sobrevivência**. 1ª. ed. Rio de Janeiro: Performa, 2009.](https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=OJ3bCwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PR5&dq=(2001,+Decentralised+Sanitation+and+Reuse,+concepts+systems+and+implementation&ots=DUychXng5z&sig=BWH9S_Xdfhc41edEsvYQOumrYAs#v=onepage&q=(2001%2C%20Decentralised%20Sanitation)> ed. [S.l.]: IWA Publishing, 2001. Acesso em: 17 jul. 2021</p>
</div>
<div data-bbox=)

LIBÂNIO, M. **Fundamentos de qualidade e tratamento de águas**. 4. ed. São Paulo: Átomo, 2016.

MAHAN, B. M.; MYERS, R. J. **Química- um curso universitário**. 4^a. ed. [S.l.]: edgard blucher, 2002.

MENDHAM, J. et al. **Análise química quantitativa**. 6^a. ed. [S.l.]: Livros técnicos e Científicos Editora S.A, 2002.

MENESES, J. M. D. et al. **Tratamento do efluente do biodiesel utilizando a eletrocoagulação/flotação: investigação dos parâmetros operacionais**. Química Nova, v. 35, 2012. ISSN doi.org/10.1590/S0100-40422012000200002.

MICKLEY, M. **Treatment of Concentrate**. [S.l.]: Boulder, 2009.

MNTHAMBALA, F. et al. **Phosphorus flow analysis for Malawi: Identifying potential sources of renewable phosphorus recovery**. ELSEVIER, jul. 2021. ISSN doi.org/10.1016/j.resconrec.2021.105744.

MORONEZE, M. M. et al. **A tecnologia de remoção de fósforo: gerenciamento do elemento em resíduos industriais**. Ambiente & Água, v. 9, 2014. p. 445-458. ISSN doi.org/10.4136/ambi-agua.1403.

MOUSSA, D. T. et al. **A comprehensive review of electrocoagulation for water treatment: Potentials and challenges**. Elsevier, v. 186, p. 24-41, 2017. ISSN 10.1016/j.jenvman.2016.10.032.

NAÇÕES UNIDAS NO BRASIL. Nações Unidas Brasil. **Nações Unidas Brasil**, 2017. Disponível em: < <https://unesdoc.unesco.org/ark:/48223/pf0000247647> >. Acesso em: 05 mar. 2021.

NASRULLAH, M.; SINGH, L.; WAHID, Z. A. Treatment of Sewage by Electrocoagulation and the Effect of High Current Density. **Energy and Environmental Engineering Journal**, v. 1, 2012. ISSN <http://umpir.ump.edu.my/id/eprint/17189/1/Treatment%20of%20Sewage%20by%20Electrocoagulation%20and%20the%20Effect%20of%20High%20Current%20Density.pdf>.

NEDELICIU, C. E. et al. **Global phosphorus supply chain dynamics: Assessing regional impact to 2050**. Global Food Security, v. 26, set. 2020. ISSN doi.org/10.1016/j.gfs.2020.10042.

NUNES, A. S.; COSTANZI, R. N. **Meios suportes para remoção de fósforo em wetlands construídos**. Vitória ES, 23 a 26 nov. 2020. www.ibeas.org.br/congresso/Trabalhos2020/IX-008.pdf.

NUVOLARI, A. et al. **Esgoto Sanitário - coleta, transporte, tratamento e reúso agrícolas**. 2^a edição. ed. São Paulo: Blucher, 2011.

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, 2018. p. 34-51. ISSN doi.org/10.1016/j.psep.2018.01.005.

PARANÁ. **RESOLUÇÃO Nº 70/2009** – CEMA, Agosto 2009.

PEREIRA, T. C. **Aplicação da eletrocoagulação assistida por radicais livres na remoção de p-nitrofenol em solução aquosa.** [S.l.]: [s.n.], 2020. Disponível em: <<http://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/handle/1/5192>>.

PLANALTO. Governo Federal, 2007. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2007/lei/l11445.htm>. Acesso em: 10 abr. 2021.

PRAJAPATI, A. K. et al. **Electrocoagulation treatment of rice grain based distillery effluen using copper electrode.** Journal of Water Process Engineering, v. 11, 2016. p. 1-7. ISSN doi.org/10.1016/j.jwpe.2016.03.008.

ROCHA, J. C.; ROSA, A. H.; CARDOSO, A. A. **Introdução à química ambiental.** 1ª. ed. São Paulo: ARTMED, 2004.

ROY, E. D. **Phosphorus recovery and recycling with ecological engineering: A review.** Ecological Engineering, v. 98, 2017. p. 213-227. ISSN doi.org/10.1016/j.ecoleng.2016.10.076.

RUSSELL, J. B. **Química Geral.** 2ª. ed. [S.l.]: Pearson , v. 1, 2006.

SAAD, Rabih. **Adsorption et désorption d'ions phosphate et nitrate par des matériaux mésoporeux à base de silice fonctionnalisés avec des graupements ammium.** 2008. Dissetation PhD. Disponível em: <http://hdl.handle.net/20.500.11794/20320>.

SAFWAT, S. M. **Treatment of real printing wastewater using electrocoagulation process with titanium and zinc electrodes.** Journal of Water Process Engineering, v. 34, 2020. ISSN doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101137.

SAHU, O.; MAZUMDAR, B.; CHAUDHARI, P. Treatment of wastewater by electrocoagulation: a review. **Environmental Science and Pollution Research**, 2014. ISSN doi.org/10.1007/s11356-013-2208-6.

SMITH, V. H.; JOYE, S. B.; HOWARTH, R. W. **Eutrophication of freshwater and marine ecosystems.** Limnology and Oceanography, v. 51, 2006. p. 351-355. ISSN doi.org/10.4319/lo.2006.51.1_part_2.0351.

SNIS. Sistema Nacional de Informações Sobre Saneamento: Diagnóstico dos Serviços de Água e Esgoto- 2019. **Ministério do Desenvolvimento Regional. Secretária de Sanemanto - SNIS**, Brasília: SNS/MDR, 2019. 226 p.

SOUZA , A. E.; FONSECA, D. S. Fosfato. **Governo do Brasil**, 2017. Disponível em: <<https://www.gov.br/anm/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/outras-publicacoes-1/7-2-fosfato>>. Acesso em: 20 jan. 2021.

TORRES, D. M.; GOMES, M. D. B. . E. K. F.; SILVA, R. D. R. **Estudo De Caso Sobre a Qualidade Da Água Do Rio Potengi Na Cidade De São Paulo Do Potengi**, Rio

Grande Do Norte, Brasil. *Holos*, v. v.8, nov. 2019. p. 15. ISSN DOI: 10.15628/holos.2019.9193.

TRAN, N. et al. Phosphorus removal from spiked municipal wastewater using either electrochemical coagulation or chemical coagulation as tertiary treatment. **Separation and Purification Technology**, v. 95, 2012. p. 16-25. ISSN doi.org/10.1016/j.seppur.2012.04.014.

ULRICH, A. E.; FROSSARD, E. **On the history of a reoccurring concept: Phosphorus ascarcy**. *Science of the Total Environment*, v. 490, ago. 2014. p. 694-707. ISSN doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.04.050.

VALENTE, G. D. F. S. **Avaliação da eletrocoagulação no tratamento de efluente líquido da indústria de laticínios**. Viçosa, 2012. 117p. Disponível em: <<https://www.locus.ufv.br/bitstream/123456789/468/1/texto%20completo.pdf>>. Acesso em: 18 ago. 2021.

VAN HANDEL, A. et al. **Finpe Inovação e pesquisa**. Finep.gov.br, 2009. Disponível em: <http://www.finep.gov.br/images/apoio-e-financiamento/historico-de-programas/prosab/prosab5_tema_2.pdf>.

VIEIRA, M. S. **Bioquímica do fósforo**. Seminário de Bioquímica do Tecido Animal. Porto Alegre, 2010. 9p. Disponível em: <<https://www.ufrgs.br/lacvet/publicacoess/bioquimica-do-tecido-animal/>>. Acesso em: 14 fev. 2021.

WU, B. et al. **Selective Phosphate Removal from Water and Wastewater using Sorption: Process Fundamentals and Removal Mechanisms**. *Environmental Science & Technology*, 2020. p. 50-66. ISSN DOI: 10.1021/acs.est.9b05569.

YANG, W. et al. **Potentials and challenges of phosphorus recovery as vivianite from wastewater: A review**. *Chemosphere*, v. 226, 2019. p. 246-258. ISSN doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.03.138.

YANG, Z. et al. **Tuning adsorption capacity of metal–organic frameworks with Al³⁺ for phosphorus removal: Kinetics, isotherm and regeneration**. *Inorganic Chemistry Communications*, 2021. ISSN doi.org/10.1016/j.inoche.2021.108804.

ZHANG, C. et al. **Phosphate recovery as vivianite using a flow-electrode capacitive desalination (FCDI) and fluidized bed crystallization (FBC) coupled system**. *Water Research*, v. 194, 2021. ISSN doi.org/10.1016/j.watres.2021.116939.

ZHANG, S. et al. **Removal of phosphate from landscape water using an electrocoagulation process powered directly by photovoltaic solar modules**. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, v. 177, 2013. p. 73-80. ISSN doi.org/10.1016/j.solmat.2013.05.027.