

Artigo

Uso de Ferramentas Quimiométricas para Otimização do Processo de Remoção de Fósforo por Eletrocoagulação

Taufer, G.; Horn, B. C.; Stülp, S.; Hilgemann, M.*

Rev. Virtual Quim., 2017, 9 (4), 1734-1746. Data de publicação na Web: 25 de agosto de 2017

<http://rvq.sbq.org.br>

Application of Chemometrics for the Optimization of Phosphorus Removal Process by Electrocoagulation

Abstract: The wastewater treatment is an issue that has been studied in recent years due to the great degenerative potential of the environment. The availability of nutrients, particularly phosphorus, cause eutrophication of rivers and lakes. The electrocoagulation is a simple application technique for removing pollutants. Here, Design of Experiments (DoE) was applied for the optimization of the efficiency of the phosphorus removal process by electrocoagulation using a simple synthetic medium. Based on a fractional factorial design and literature data, potential applied, electrolysis time and electrolyte's initial conductivity were identified as significant variables. Box-Behnken Design (BBD) and Response Surface Method (RSM) were then used for optimization. The amplitude of the experimental domain in this study was limited by the equipment used (maximum of 25 V). Even so, the maximum phosphorus removal of 97.1% was estimated at potential of 25 V applied for 12.5 min using an initial conductivity of 1.1 mS cm⁻¹. The validation of the model was carried out and presented a reduction of 92% for phosphorus removal, obtaining a response only 5.1% below the expected, which proves the multivariate model's reliability.


Keywords: Design of experiments; wastewater treatment; electrocoagulation.

Resumo

O tratamento de águas residuais é uma questão que tem sido estudada nos últimos anos devido ao grande potencial degenerativo do meio ambiente. A disponibilidade de nutrientes, em especial o fósforo, causa a eutrofização de rios e lagos. A eletrocoagulação é uma técnica de simples aplicação para a remoção de poluentes. O planejamento experimental multivariado foi utilizado para a otimização da eficiência do processo de remoção de fósforo por eletrocoagulação utilizando um meio sintético simples. Com base em um planejamento fatorial fracionário e dados da literatura, o potencial aplicado, o tempo de eletrólise e a condutividade inicial do eletrólito foram identificados como variáveis significativas. O planejamento Box-Behnken e a Metodologia de Superfície de Resposta foram então utilizados para a otimização. A amplitude do domínio experimental neste estudo foi limitada pelo equipamento utilizado (máximo de 25 V). Mesmo assim, uma remoção máxima de fósforo de 97,1% foi estimada em potencial de 25 V aplicado por 12,5 min usando uma condutividade inicial de 1,1 mS cm⁻². A validação do modelo foi realizada e apresentou uma redução de 92% para a remoção de fósforo, obtendo uma resposta apenas 5,1% abaixo do esperado, o que comprova a confiabilidade do modelo multivariado.

Palavras-chave: Planejamento experimental; tratamento de efluentes; eletrocoagulação.

* Universidade do Vale do Taquari, Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, CEP 95914-014, Lajeado-RS, Brasil.

 mauricio.hilgemann@univates.br

DOI: [10.21577/1984-6835.20170100](https://doi.org/10.21577/1984-6835.20170100)

Uso de Ferramentas Quimiométricas para Otimização do Processo de Remoção de Fósforo por Eletrocoagulação

Guilherme Taufer, Bruna C. Horn, Simone Stülp, Maurício Hilgemann*

Universidade do Vale do Taquari, Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, CEP 95914-014, Lajeado-RS, Brasil.

* mauricio.hilgemann@univates.br

Recebido em 9 de maio de 2017. Aceito para publicação em 17 de agosto de 2017

1. Introdução
2. Parte experimental
 - 2.1. Efluente sintético
 - 2.2. Procedimentos analíticos
 - 2.3. Delineamento experimental
 - 2.4. Ensaio de eletrocoagulação
3. Resultados e discussão
 - 3.1. Triagem
 - 3.2. Otimização
 - 3.3. Validação do modelo
4. Conclusão

1. Introdução

Há grande preocupação com a qualidade da água nos dias atuais, levando em conta que a quantidade de água potável disponível é ínfima quando comparada ao volume total no planeta.¹ O excesso de nutrientes, em especial o fósforo, em corpos hídricos, causa o fenômeno da eutrofização, que é o aumento da população de algas, limitando o desenvolvimento da vida aquática.²

Entre os causadores da eutrofização, há uma preocupação em especial com a quantidade de fósforo nos efluentes, por este não se apresentar em fase gasosa.³ O fósforo,

na forma de fosfato, além de fazer parte da constituição da maioria das células, não é considerado tóxico para seres vivos, devido às baixas concentrações em água potável e em alimentos.² Porém efluentes com concentrações de fósforo acima de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ já são prejudiciais aos corpos hídricos, causando a eutrofização.⁴

A percepção do rápido aumento da geração de efluentes fez com que as autoridades responsáveis passassem a monitorar a qualidade das águas residuárias despejadas em corpos hídricos.⁵ O padrão de lançamento de efluentes tratados no Rio Grande do Sul varia de acordo com a faixa de vazão de efluente gerado (Tabela 1), ou deve

operar com a eficiência de remoção mínima de 75%, fixada para todas as faixas de vazão.⁶

Tabela 1. Padrões de emissão de efluente para fósforo

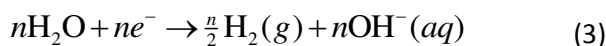
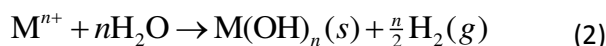
Vazão (Q) / m ³ dia ⁻¹	Concentração / mg L ⁻¹
Q < 100	4
100 < Q < 1.000	3
1.000 < Q < 10.000	2
Q ≥ 10.000	1

Fonte: (CONSEMA, 2006).⁶

Os tratamentos biológicos apresentam boa eficiência para a remoção de carga orgânica e nitrogênio; todavia demandam grande disposição de espaço para reatores e tempo de tratamento. Já para a remoção de fósforo, os métodos biológicos apresentam eficiência de até 50%, sendo necessário o uso de tratamentos químicos ou eletroquímicos.^{4,7,8}

Dentre as técnicas eletroquímicas, a eletrocoagulação (EC) vem sendo utilizada para a remoção de fósforo em águas de diversas origens, tais como efluentes domésticos, de mineração, água potável e águas de lagos.^{1,4,8-10} A EC é um processo para separação de partículas de sólidos suspensos,

emulsões e coloides, usando os gases gerados pela eletrólise do próprio efluente.¹¹ Quando submetidos a uma corrente contínua, os ânodos, comumente de alumínio ou ferro, liberam íons (reação 1), que reagem com a água (reação 2) formando hidróxidos metálicos insolúveis em meio aquoso. Nesta etapa ocorre a formação de partículas coloidais em que, a partir do núcleo de hidróxidos metálicos, cátions e ânions serão adsorvidos em sua superfície. No cátodo ocorre a redução da água a gás hidrogênio (reação 3), que irá arrastar as partículas sólidas para a superfície, facilitando a remoção.⁴



A EC tem se mostrado eficaz, atingindo altos índices de remoção de poluentes em efluente de fábricas de tintas, de efluentes têxteis, na remoção de metais pesados de águas subterrâneas e no polimento de efluentes oriundos de complexo industrial.¹²⁻¹⁵

Dentre as vantagens da EC estão a simplicidade, menor tempo de operação, pouca ou nenhuma adição de produtos

químicos, menor custo de operação, menor geração de passivos ambientais, o floco formado ser maior e mais estável e a possibilidade de ser acoplada a sistemas de energia renováveis. Porém, para execução da técnica de EC, é necessário repor regularmente os ânodos de sacrifício devido à sua oxidação. Além disso, os cátodos podem sofrer passivação e é necessária alta condutividade do efluente.^{9,14,16}

Pesquisas apontam que a EC, além de versátil – podendo ser aplicada em efluentes industriais, agrícolas e domésticos –, é capaz de atingir altos níveis de remoção de cor e demanda química de oxigênio (DQO), demonstrando maior eficiência e rapidez em comparação aos processos convencionais, como a coagulação química, e com menor custo em relação a outros métodos avançados de tratamento, como ozonização e tratamento com radiação ultravioleta (UV).¹⁷

Estudos realizados envolvendo remoção de fósforo por EC têm demonstrado êxito em efluentes sintéticos, ultrapassando 80% de eficiência⁴ e atingindo índices de até 98%.⁷ Zhang *et al.* obtiveram índices de remoção de até 99% em água de reserva natural.⁹ A eficácia da EC no tratamento de efluentes de mineração e efluentes domésticos atingiu níveis entre 79% a 93%, respectivamente.¹⁰

Contudo, apesar da eficiência do processo de EC, há muitas variáveis que podem influenciar tanto o tempo de tratamento quanto a eficiência de remoção de poluentes, tais como o tipo de efluente, pH, densidade de corrente, tamanho e natureza do material eletrodico e a configuração do sistema eletroquímico.

O planejamento experimental é uma estratégia para adquirir conhecimento de um sistema baseado em dados experimentais, e não em dados teóricos. Ele pode ser utilizado para investigar um fenômeno ou para melhorar o desempenho de um processo, uma vez que essa gama de técnicas permite gerar o maior número de dados e resultados com o menor número de experimentos, evitando, dessa forma, desperdícios de reagentes e de tempo.¹⁸ Assim, a otimização do processo com o uso de ferramentas quimiométricas visa à redução do número de experimentos e reagentes, para uma abordagem específica ao tratamento desejado.¹⁷

Nesse sentido, o objetivo deste trabalho foi aplicar técnicas multivariadas para a triagem dos fatores significativos e utilizar o método de superfície de resposta para a

otimização da eficiência do processo de remoção de fósforo em efluente sintético por eletrocoagulação.

2. Parte experimental

2.1. Efluente sintético

As amostras de efluente sintético foram preparadas a partir do sal KH_2PO_4 (Vetec), de modo que a concentração de fósforo na solução aquosa fosse igual a 50 mg L^{-1} . Estas amostras foram caracterizadas em termos de concentração de fósforo, pH e condutividade.

2.2. Procedimentos analíticos

As determinações de pH, condutividade e concentração de fósforo foram realizadas de acordo com Rice *et al.*¹⁹ As análises de pH e condutividade foram realizadas em pHmetro Metrohm 827 e condutivímetro DM-32 (Digimed), respectivamente. A determinação de fósforo total foi determinada pelo método espectrofotométrico do azul de molibdênio, utilizando-se um espectrofotômetro Thermo Scientific Genisis UV-VIS. Todas as leituras foram realizadas a $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$.

2.3. Delineamento experimental

Para a avaliação da influência dos parâmetros dentro das condições estudadas de remoção de fósforo, foi utilizado um planejamento fatorial fracionário 2^{6-2} na etapa de triagem e um delineamento Box-Behnken na etapa de otimização. Foram realizados 16 experimentos com triplicata do ponto central e 12 experimentos com 4 replicatas do ponto central para os processos de triagem e otimização, respectivamente. As seis variáveis independentes foram analisadas em três níveis de variação e estão

apresentadas na Tabela 2. Os níveis mínimo e máximo de cada variável foram escolhidos de acordo com seus níveis de significância avaliados em testes anteriores. A montagem da matriz experimental, bem como o tratamento de dados, foi realizada com o auxílio do *software The Uncrumber X* (CAMO). O intervalo de confiança utilizado foi de 90% ($p < 0,1$).

Todos os ensaios desenvolvidos foram realizados em ordem aleatória para evitar a ocorrência de distorções estatísticas nos resultados.

Para o ensaio de validação do modelo, utilizou-se a condição dos fatores em que a resposta – a concentração de fósforo – foi a menor possível.

Tabela 2. Níveis das variáveis usadas no planejamento fatorial fracionário 2^{6-2}

Código	Variável	Níveis		
		-1	0	+1
X_1	pH inicial	5,0	6,5	8,0
X_2	Distância entre eletrodos / mm	5,0	32,5	60,0
X_3	Potencial aplicado / V	5	15	25
X_4	Tempo de eletrólise / min	5,0	12,5	20,0
X_5	Área dos eletrodos / cm^2	18	27	36
X_6	Condutividade inicial / mS cm^{-1}	0,5	1,0	1,5

2.4. Ensaios de eletrocoagulação

O tratamento eletroquímico foi realizado em bateladas de 0,2 L, em béquer. Utilizou-se como cátodo e ânodo, alumínio metálico em tiras (Merck), com dimensões de 170 mm \times 30 mm \times 0,3 mm, conectados a uma fonte de corrente contínua Nadal EQ030. Os eletrodos foram previamente lavados com água deionizada, imersos em solução de HCl 5% (v/v) por um período de 30 minutos e novamente lavados com água deionizada. As condições iniciais e a configuração de cada experimento foram determinadas de acordo com a matriz de planejamento.

Para o ajuste de pH inicial no estágio de triagem foram utilizadas soluções de HNO_3 (Química Moderna) e KOH (Vetec), ambas em concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Para o ajuste de condutividade inicial foi utilizado KNO_3 (Vetec).

3. Resultados e discussão

3.1. Triagem

A análise de variância (ANOVA) foi utilizada para estimar os efeitos mais significativos e as interações entre fatores, e a concentração de fósforo foi utilizada como resposta.

Com o planejamento fatorial é possível verificar se os fatores e as suas interações são significativas para o processo e calcular suas influências. Na Tabela 3 é apresentada a matriz experimental utilizada na triagem, em que se avaliou pH inicial (X_1), distância entre eletrodos (X_2), diferença de potencial aplicado (X_3), tempo de eletrólise (X_4), área dos eletrodos (X_5) e condutividade inicial da amostra (X_6), assim como a resposta obtida para cada experimento – concentração de fósforo (Y).

Tabela 3. Planejamento fatorial fracionário 2^{6-2} : efeitos do pH inicial (X_1), distância entre eletrodos (X_2), diferença de potencial aplicado (X_3), tempo de eletrólise (X_4), área dos eletrodos (X_5) e condutividade inicial da amostra (X_6) na resposta obtida (Y , concentração de fósforo)

Experimentos ^a	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6	$Y / \text{mg L}^{-1}$
01 (10)	-1	-1	-1	-1	-1	-1	53,9
02 (06)	+1	-1	-1	-1	+1	-1	46,9
03 (12)	-1	+1	-1	-1	+1	+1	47,2
04 (15)	+1	+1	-1	-1	-1	+1	48,7
05 (01)	-1	-1	+1	-1	+1	+1	19,8
06 (16)	+1	-1	+1	-1	-1	+1	25,0
07 (03)	-1	+1	+1	-1	-1	-1	48,7
08 (08)	+1	+1	+1	-1	+1	-1	50,2
09 (09)	-1	-1	-1	+1	-1	+1	38,1
10 (13)	+1	-1	-1	+1	+1	+1	35,2
11 (07)	-1	+1	-1	+1	+1	-1	48,7
12 (14)	+1	+1	-1	+1	-1	-1	53,3
13 (19)	-1	-1	+1	+1	+1	-1	5,3
14 (11)	+1	-1	+1	+1	-1	-1	34,4
15 (18)	-1	+1	+1	+1	-1	+1	36,8
16 (05)	+1	+1	+1	+1	+1	+1	16,9
17 (02)	0	0	0	0	0	0	38,1
18 (17)	0	0	0	0	0	0	36,5
19 (04)	0	0	0	0	0	0	35,0

^a Os números entre parênteses representam a ordem em que os experimentos foram realizados.

A equação 4 expressa o modelo multivariado obtido na fase de triagem, em que estão expressos os fatores significativos

e a influência das correlações lineares entre as variáveis independentes (fatores com $p > 0,1$ foram excluídos).

$$Y = 37,83 + 5,74 \cdot X_2 - 8,43 \cdot X_3 - 4,48 \cdot X_4 - 4,29 \cdot X_5 - 4,61 \cdot X_6 + 2,77 \cdot X_2 \cdot X_3 - 2,77 \cdot X_4 \cdot X_5 \quad \text{Eq. 4}$$

De todas as variáveis testadas, a única sem efeito linear significativo foi o pH. Porém, esta variável, apesar de não significativa, permanece no modelo como variável confundidora. De todas as variáveis,

a diferença de potencial aplicado (X_3) é a que mostra o comportamento mais interessante, apresentando o efeito principal mais significativo ($p = 0,00155$). Particularmente, o potencial aplicado, tempo de eletrólise (X_4),

área dos eletrodos (X_5) e condutividade inicial da amostra (X_6) apresentaram um efeito negativo sobre a concentração de fósforo, enquanto que a distância dos eletrodos (X_2) possui efeito positivo. Os dados reportados na Tabela 3 apresentam uma variação substancial sobre a concentração de fósforo dentro dos 16 experimentos realizados, indo de 5,3 a 53,9 mg L⁻¹, sugerindo que os parâmetros testados foram importantes para a redução na concentração de fósforo.

Apesar da distância entre os eletrodos mostrar-se significativa no modelo multivariado, este fator também foi fixado para o estágio de otimização. Attour *et al.*² e Zhang *et al.*⁹ observaram uma relação inversa entre a distância dos eletrodos e a eficiência de remoção de fósforo. Em outro estudo, Kuokkanen *et al.*¹⁰ verificaram que a variação de distância não apresentou variação na eficiência de remoção, porém a menor distância foi selecionada para experimentos posteriores.

A área dos eletrodos também demonstrou o mesmo comportamento na redução do fósforo e, apesar de significativa, poucos estudos utilizam este fator como uma das variáveis independentes do processo.¹⁷ O

efeito da área do eletrodo foi testado em efluente oriundo de uma empresa de processamento de carne de frango e mostrou-se positivo na redução de demanda química de oxigênio (DQO).

Para a otimização com o planejamento Box-Behnken com seis fatores seriam necessários 51 experimentos. Dessa forma, em função do tempo para a realização da otimização, optou-se por não se fazer a correção de pH, e se fixar a distância entre os eletrodos, no nível inferior, e a área do eletrodo, em seu nível superior, em que a remoção de fósforo era maior, restando três fatores para a otimização.

3.2. Otimização

A matriz experimental da otimização, expressa na Tabela 4, evidencia que, ao se fixar os fatores pH, área do eletrodo e distância - que se mostraram significativos na triagem - em suas condições de maior influência, as concentrações de fósforo após os experimentos são inferiores às obtidas na etapa de triagem.

Tabela 4. Box-Behnken: efeitos do potencial aplicado (X_3), tempo de eletrólise (X_4) e condutividade (X_6) na resposta obtida (Y , concentração de fósforo)

Experimentos ^a	X_3	X_4	X_6	$Y / \text{mg L}^{-1}$
01 (03)	0	-1	-1	20,0
02 (02)	0	+1	-1	13,8
03 (11)	0	-1	+1	19,3
04 (09)	0	+1	+1	15,6
05 (13)	-1	0	-1	42,2
06 (04)	+1	0	-1	8,8
07 (08)	-1	0	+1	35,4
08 (10)	+1	0	+1	2,4
09 (07)	-1	-1	0	48,3
10 (05)	+1	-1	0	5,4
11 (12)	-1	+1	0	34,4

12 (14)	+1	+1	0	2,3
13 (06)	0	0	0	14,3
14 (15)	0	0	0	10,5
15 (01)	0	0	0	5,3
16 (16)	0	0	0	6,6

^a Os números entre parênteses representam a ordem em que os experimentos foram realizados.

O modelo multivariado obtido (Equação 5) expressa o erro, os fatores significativos e a influência das correlações entre as variáveis independentes na resposta obtida. A

equação quadrática para os termos significativos é mostrada abaixo (fatores com $p > 0,1$ foram excluídos).

$$Y = 9,1750 - 17,6750 \cdot X_3 - 3,3625 \cdot X_4 + 9,2250 \cdot X_3^2 + 4,2 \cdot X_4^2 + 3,8 \cdot X_6^2 \quad \text{Eq. 5}$$

A análise de variância (ANOVA) mostrou que o modelo ajustado para Y foi altamente significativo ($p = 5,686 \times 10^{-4}$), enquanto a falta de ajuste no modelo (*lack of fit*) não foi significativa ($p = 0,5599$). Assim, o modelo pode ser confiável para descrever a superfície de resposta adequadamente. O efeito linear do potencial aplicado ($p = 1,36 \times 10^{-5}$), assim como o seu efeito quadrático ($p = 3,18 \times 10^{-3}$), foram altamente significativos, enquanto os efeitos linear e quadrático ($p = 0,0501$ e $p = 0,0741$, respectivamente) do tempo de eletrólise e o efeito quadrático da condutividade inicial ($p = 0,0985$) mostraram-se significativos. Os demais efeitos e suas interações não tiveram significância sobre a resposta de Y ($p > 0,1$).

O coeficiente de determinação (R^2) foi de 0,9716, explicando 97,16% da variabilidade das respostas, enquanto o valor de R^2 da

predição foi de 0,7667, indicando, assim, a concordância entre os valores preditos e os dados experimentais. Isso também foi confirmado pelo valor do coeficiente de determinação ajustado ($R^2_{aj} = 0,9290$), o qual também fornece indicação se um novo coeficiente iria melhorar o modelo ou sobrecarregá-lo.

As superfícies de respostas tridimensionais mostradas nas Figuras 1-3 são baseadas na Equação (5) e exibem a influência das variáveis em Y , com uma variável sendo mantida constante em seu nível ótimo, enquanto se alteram as outras duas dentro do domínio experimental. As superfícies de resposta mostram, nas Figuras 1-3, as interações entre potencial aplicado e tempo de eletrólise, potencial aplicado e condutividade inicial e tempo de eletrólise e condutividade inicial, respectivamente.

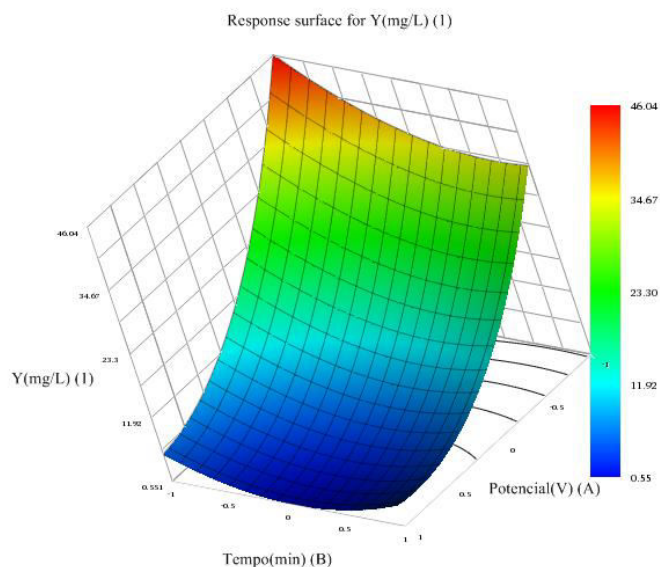


Figura 1. Superfície de resposta para a máxima remoção de fósforo: efeitos do potencial aplicado e tempo de eletrólise

Na Figura 1, tem-se a superfície de resposta para a remoção de fósforo dos fatores tempo de eletrólise e potencial aplicado, observando-se um mínimo de concentração, na qual o efluente sintético tratado apresentaria $0,67 \text{ mg L}^{-1}$, ou seja, uma redução de 98,7%. No entanto, o domínio experimental fica restrito para conclusões definitivas, uma vez que a

superfície de resposta sugere que, se for ampliado o nível superior da variável independente potencial aplicado, pode-se atingir concentrações ainda menores. A amplitude do domínio experimental, neste estudo, ficou sujeita às limitações do equipamento utilizado para aplicação de potencial (máximo de 25 V).

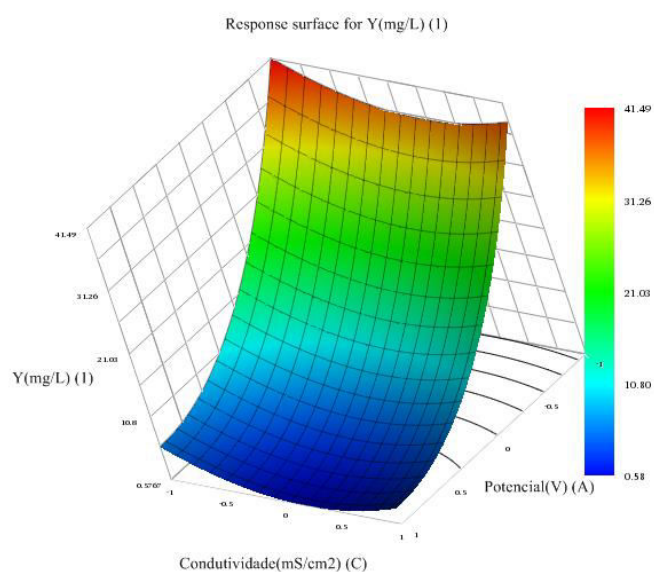


Figura 2. Superfície de resposta para a máxima remoção de fósforo: efeitos da condutividade inicial e potencial aplicado

A densidade de corrente é um dos parâmetros mais sensíveis ao processo de EC. Os estudos que avaliaram a corrente aplicada na remoção de fósforo por eletrocoagulação apresentam o nível superior como condição ótima, que variam entre 0,05 à 18 mA cm⁻².^{2,7,10,20} Apenas o trabalho de Bektas *et al.*⁴ considera a condição ótima 7,5 mA cm⁻², pois esta densidade de corrente mostrou a mesma eficiência de redução do nível máximo, 10 mA cm⁻², em 15 min de tratamento. Pesquisas que utilizaram metodologia de superfície de resposta para otimização do tratamento de efluentes de diversas origens também observaram que os maiores índices na remoção de poluentes seriam alcançados quando o nível superior da corrente fosse aplicado.²¹⁻²³ Em resumo, quanto maior a corrente utilizada nos tratamentos com EC, maior será a eficiência e rapidez de redução.

Sabe-se que a condutividade inicial é um parâmetro que afeta diretamente a eficiência na remoção de poluentes. No entanto, apesar de ser consenso que a adição de um eletrólito suporte melhora a eficiência da EC, poucos trabalhos a utilizam como uma variável independente. É possível observar na Figura 2, na superfície de resposta da remoção de fósforo, que, apesar de a condutividade ser relevante, não se observa a tendência de continuidade, como foi verificado com o potencial aplicado, mostrando uma condição ótima de condutividade inicial 1,1 mS cm⁻². Na remoção de fósforo em águas de reserva natural, a condição considerada como ótima foi uma faixa de 0,765 a 1,135 mS cm⁻².⁹ Efluentes reais já possuem uma carga iônica elevada, conferindo alta condutividade, porém a remoção de fósforo necessita que a condutividade seja maior 1 mS cm⁻².²

Em outro trabalho que avalia a EC para a remoção de fósforo no tratamento de efluente sintético doméstico, a condição inicial de condutividade é tratada em termos da massa de sal adicionada, sendo que foi definida como condição ótima de tratamento a concentração de 1 g L⁻¹ de NaCl.¹⁰ Tak e

colaboradores²⁰ utilizaram concentrações de 1 a 3 g L⁻¹ de NaCl na otimização da remoção de DQO e turbidez no tratamento de efluentes de atividades pecuárias e consideraram também como condição ótima a concentração de 1 g L⁻¹. Entretanto, este sal também apresenta a problemática de poder haver a formação de hipoclorito, clorato e perclorato quando o potencial do ânodo estiver suficientemente alto, sendo que a ocorrência destas espécies nem sempre é considerada positiva e frequentemente deve ser evitada.²⁴

Attour e colaboradores² observaram em seu estudo que há uma relação direta entre a corrente aplicada e o tempo de remoção. Neste estudo o fator tempo demonstrou leve convexão na superfície de resposta (Figura 1), em que a remoção máxima atingida, ou seja, a condição ótima para remoção de fósforo ocorre com 12,5 min em relação ao potencial utilizado.

Estudos que avaliaram a remoção de fósforo univariadamente, relacionam o tempo de eletrólise com o potencial aplicado. Kuokkanen e colaboradores¹⁰ obtiveram índices de remoção acima de 95% com um tempo de 15 min, enquanto Shazly e Daous²¹ levaram 40 min para atingir índice acima de 90%, durante a triagem da carga elétrica aplicada no tratamento de efluentes. Zhang *et al.*⁹ otimizaram a remoção de fósforo em água de reserva natural e observaram que, independente das condições iniciais do tratamento, após 15 min as eficiências de remoção são similares nos experimentos realizados.

A superfície de resposta de Y indica um claro pico apenas no caso da interação entre tempo de eletrólise e condutividade inicial (Figura 2). De fato, a concentração de fósforo diminui com altos valores de potencial aplicado, à medida que o tempo de eletrólise e a condutividade inicial aproximam-se de seus valores ótimos (Figuras 1 e 3), sugerindo que, dentro deste domínio experimental, o melhor ponto para o potencial aplicado encontra-se na extremidade superior do domínio experimental.

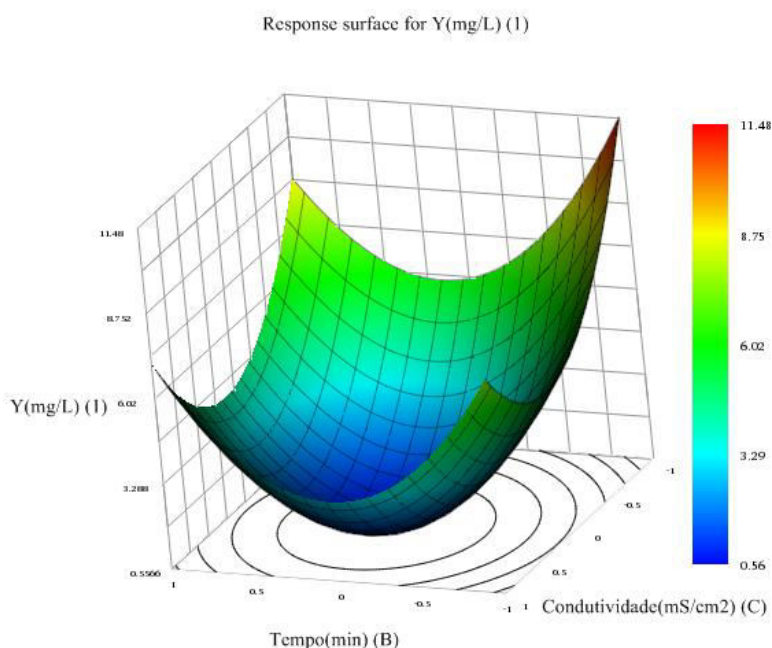


Figura 3. Superfície de resposta para a máxima remoção de fósforo: efeitos do tempo de eletrólise e condutividade inicial

3.3. Validação do modelo

Para o ensaio de validação, fez-se um experimento aplicando as condições ótimas obtidas pelo modelo multivariado. Assim, aplicou-se o potencial de 25 V, durante o período de 12,5 min com uma condutividade inicial de 1,1 mS cm⁻¹, obtendo-se como resposta uma concentração de 4,0 mg L⁻¹ de fósforo. Obteve-se assim uma redução de 92%, superior aos 75% exigidos pela legislação.⁶

De acordo com o modelo multivariado (Equação 5), a concentração de fósforo esperada para essas condições seria de 1,46 mg L⁻¹, resultando em uma redução na concentração de fósforo na ordem de 97,1%. Ou seja, de acordo com o ensaio de validação executado, obteve-se uma resposta de apenas 5,1% abaixo da esperada, o que comprova a confiabilidade do modelo multivariado.

4. Conclusão

Durante a triagem, pôde-se reconhecer que todos os fatores avaliados são significativos para a remoção de fósforo no efluente sintético. Contudo, visando reduzir o número de experimentos, optou-se por fixar para o processo de otimização os fatores pH, distância dos eletrodos e área dos eletrodos nos níveis em que a resposta fosse a menor concentração de fósforo.

O processo de otimização utilizando a metodologia de superfície de resposta não apresentou picos para todas as variáveis estudadas, visto que o domínio experimental, neste caso, foi limitado em função da capacidade do equipamento utilizado (máximo de 25 V).

Entretanto, mesmo frente a esta limitação, conseguiu-se uma redução de 92% na concentração de fósforo (de 50 mg L⁻¹ para 4,0 mg L⁻¹) aplicando-se o potencial de 25 V, durante o período de 12,5 min com uma condutividade inicial de 1,1 mS cm⁻¹.

Nestas condições, obteve-se uma resposta de apenas 5,1% abaixo da esperada para o modelo multivariado gerado, comprovando, assim, a confiabilidade do modelo multivariado e indicando que tal efluente estaria apto para ser descartado no ambiente, independente da vazão do efluente gerado pela empresa.

Referências Bibliográficas

- ¹ Palácio, S. M.; Klen, M. R. F.; Oliveira, C. C.; Garcia, J. C.; Manenti, D. R. Combinação dos processos eletrocoagulação e fotocatalise heterogênea no tratamento de um efluente têxtil clorado. *Engevista* **2015**, *17*, 407. [[Link](#)]
- ² Attour, A.; Touati, M.; Tlili, M.; Ben Amor, M.; Lopicque, F.; Leclerc, J.-P. Influence of operating parameters on phosphate removal from water by electrocoagulation using aluminum electrodes. *Technology* **2014**, *123*, 124. [[CrossRef](#)]
- ³ Li, B.; Brett, M. T. Characterization of the dissolved phosphorus uptake kinetics for the effluents from advanced nutrient removal processes. *Water Research* **2015**, *84*, 181. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁴ Bektas, N.; Akbulut, H.; Inan, H.; Dimoglo, A. Removal of phosphate from aqueous solutions by electro-coagulation. *Journal of Hazardous Materials* **2004**, *106B*, 101. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁵ Qasin, W.; Mane, A. V. Characterization and treatment of selected food industrial effluents by coagulation and adsorption techniques. *Water Resources and Industry* **2013**, *4*, 1. [[CrossRef](#)]
- ⁶ ESTADO DO RIO GRANDE DO SUL. Resolução CONSEMA 128, de 24 de novembro de 2006. [[Link](#)]
- ⁷ Vasudevan, S.; Sozhan, G.; Ravichandran, S.; Jayaraj, J.; Lakshmi, J.; Sheela, S. M. Studies on the Removal of Phosphate from Drinking Water by Electrocoagulation Process. *Industrial Engineering Chemical Residues* **2008**, *47*, 2018. [[CrossRef](#)]
- ⁸ Rezaee, S.; Zinatizadeh, A. A. L.; Asadi, A. Comparative study on effect of mechanical mixing and ultrasound on the performance of a single up-flow anaerobic/aerobic/anoxic bioreactor removing CNP from milk processing wastewater. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* **2016**, *58*, 297. [[CrossRef](#)]
- ⁹ Zhang, S.; Zhang, J.; Wang, W.; Li, F.; Cheng, X. Removal of phosphate from landscape water using an electrocoagulation process powered directly by photovoltaic solar modules. *Solar Energy Materials & Solar Cells* **2013**, *117*, 73. [[CrossRef](#)]
- ¹⁰ Kuokkanen, V.; Koukkanen, T.; Rämöb, J.; Lassi, U.; Roininen, J. Removal of phosphate from wastewaters for further utilization using electrocoagulation with hybrid electrodes – Techno-economic studies. *Journal of Water Process Engineering* **2015**, *8*, 50. [[CrossRef](#)]
- ¹¹ Bard, A. J.; Inzelt, G.; Scholz, F.; *Electrochemical Dictionary*, Springer: Berlin, 2008.
- ¹² Akyol, A. Treatment of paint manufacturing wastewater by electrocoagulation. *Desalination* **2012**, *285*, 91. [[CrossRef](#)]
- ¹³ Phalakornkule, C.; Polgumhang, S.; Tongdaung, W.; Karakat, B.; Nuyut, T. Electrocoagulation of blue reactive, red disperse and mixed dyes, and application in treating textile effluent. *Journal of Environmental Management* **2010**, *91*, 918. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ¹⁴ Hamdan, S. S.; El-Naas, M. H. An electrocoagulation column (ECC) for groundwater purification. *Journal of Water Process Engineering* **2014**, *4*, 25. [[CrossRef](#)]
- ¹⁵ García, A. G.; Miranda, V. M.; Cienfuegos, I. G. M.; Sánchez, P. T. A.; Juárez, M. C.; Hernández, I. L. Industrial wastewater treatment by electrocoagulation–electrooxidation processes powered by solar cells. *Fuel* **2015**, *149*, 46. [[CrossRef](#)]
- ¹⁶ Mollah, M. Y. A.; Schennach, R.; Parga, J. R.; Cocke, D. L. Electrocoagulation (EC) — science and applications. *Journal of*

Hazardous Materials **2001**, *84*, 29. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

¹⁷ Butler, E.; Hung, Y.; Yeh, R. Y.; Ahmad, M. S. Al. Electrocoagulation in Wastewater Treatment. *Water* **2011**, *3*, 495. [[CrossRef](#)]

¹⁸ Brereton, R. G.; *Chemometrics: Data Analysis for the Laboratory and Chemical Plant*, 1a. ed., E-book: John Wiley & Sons Ltd, 2003.

¹⁹ Rice, E. W.; Baird, R. B.; Eaton, A. D.; Clesceri, L. S.; *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 22a. ed., American Public Health Association: Washington (DC), 2012.

²⁰ Shazly, A. H. E.; Daous, M. A. Kinetics and Performance of Phosphate Removal from Hot Industrial Effluents Using a Continuous Flow Electrocoagulation Reactor. *International Journal of Electrochemical Science* **2013**, *8*, 184. [[Link](#)]

²¹ Tak, B.; Tak, B.; Kim, Y.; Park, Y.; Yoon, Y.; Min, G. Optimization of color and COD removal from livestock wastewater by

electrocoagulation process: Application of Box–Behnken design (BBD). *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2015**, *28*, 307. [[CrossRef](#)]

²² Paula, A. R. de; Quinones, F. R. E.; Módenes, A. N.; Borba, C. E.; Theodoro, P. S. Aplicação do planejamento experimental no método de eletro-coagulação para a remoção de matéria orgânica de efluentes frigoríficos. *Engvista* **2012**, *14*, 293. [[Link](#)]

²³ Thirugnanasambandham, K.; Sivakumar, V.; Maran, J. P. Optimization of process parameters in electrocoagulation treating chicken industry wastewater to recover hydrogen gas with pollutant reduction. *Renewable Energy* **2015**, *80*, 101. [[CrossRef](#)]

²⁴ Cotillas, S.; Vidales, M. J. M. de; Llanos, J.; Sáez, C.; Canizares, P.; Rodrigo, M. A. Electrolytic and electro-irradiated processes with diamond anodes for the oxidation of persistent pollutants and disinfection of urban treated wastewater. *Journal of Hazardous Materials* **2016**, *319*, 93. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]