



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA E FÍSICO-QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ANTONIO RIBEIRO ALVES JÚNIOR

**AVALIAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DE UM PROCESSO ELETROQUÍMICO POR
CORRENTE PULSADA NA REMOÇÃO DE NITRATO EM ÁGUA SUBTERRÂNEA
NA REGIÃO DO CARIRI DO ESTADO DO CEARÁ**

FORTALEZA

2020

ANTONIO RIBEIRO ALVES JUNIOR

AVALIAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DE UM PROCESSO ELETROQUÍMICO POR
CORRENTE PULSADA NA REMOÇÃO DE NITRATO EM ÁGUA SUBTERRÂNEA NA
REGIÃO DO CARIRI DO ESTADO DO CEARÁ

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestrado em Química. Área de concentração: Química Analítica.

Orientador: Prof. Dr. Ronaldo F. Nascimento
Coorientador: Prof. Dr. Eliezer F. A. Neto

FORTALEZA

2020

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Sistema de Bibliotecas
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- A477a Alves Junior, Antonio Ribeiro.
Avaliação e otimização de um processo eletroquímico por corrente pulsada na remoção de nitrato em água subterrânea na região do Cariri do estado do Ceará / Antonio Ribeiro Alves Junior. – 2020.
112 f. : il. color.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2020.
Orientação: Prof. Dr. Prof. Ronaldo F. Nascimento.
Coorientação: Prof. Dr. Prof. Eliezer F. A. Neto.
1. Eletrocoagulação. 2. Nitrato. 3. Planejamento fatorial. I. Título.

CDD 540

ANTONIO RIBEIRO ALVES JUNIOR

AVALIAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DE UM PROCESSO ELETROQUÍMICO POR
CORRENTE PULSADA NA REMOÇÃO DE NITRATO EM ÁGUA SUBTERRÂNEA NA
REGIÃO DO CARIRI DO ESTADO DO CEARÁ

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestrado em Química. Área de concentração: Química Analítica.

Aprovada em: ___/___/_____.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Ronaldo F. Nascimento (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Eduardo Henrique Silva de Sousa
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dra. Gisele Simone Lopes
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dra. Djenaine de Souza
Universidade Federal de Uberlândia (UFU)

À Deus pelas bênçãos que cada dia eu recebo;
À minha esposa Gláucia;
Aos meus filhos, Gabriel e Ana Dara;
À memória de meu pai Antônio Ribeiro Alves.

AGRADECIMENTOS

À Deus por me dar força para superar todos os desafios da minha vida.

À Maria Santíssima por tudo que tens feito por mim.

À minha mãe Maria do Socorro Severiano Gomes, responsável por me encorajar e me ensinar o apreço pelos estudos.

À minha família, pelo amor, paciência, conselhos e apoio nesse meu projeto de vida.

Ao Prof. Dr. Ronaldo F. Nascimento, que aceitou em me orientar, pela amizade, conselhos e pela oportunidade de aprofundar o meu conhecimento na área de química e tecnologia de tratamento de água.

Ao Prof. Dr. Eliezer F.A. Neto, agradeço pelos conselhos, coorientação, discussões e as palavras de apoio, respeito, amizade, confiança e de mostrar novas técnicas de tratamento de água.

À Cagece, por contribuir no meu crescimento como profissional na área de química.

À Professora Dra. Zilmar, que na graduação me ajudou a conseguir uma bolsa de iniciação científica, permitindo assim a minha conclusão da graduação em química.

Ao Professor Dr. Everardo Xavier de Matos, meu primeiro orientador de iniciação científica.

Aos professores participantes da banca examinadora Dr. Eduardo Henrique, Dra. Gisele, Dra. Djenaine Souza pela disponibilidade, pelas valiosas colaborações e sugestões.

Aos professores Dr. Belmino, pelo tempo concedido nas discussões dos resultados.

Aos colegas do Labpoa, pelas reflexões, críticas e sugestões recebidas.

A colaboradora do Labpoa Taís que me ajudou nos ensaios de eletrocoagulação;

À memória de meu pai Antônio Ribeiro Alves pelo amor e por me mostrar o caminho da lealdade e justiça.

À memória do Professor Dr. Douglas Wagner Franco, pelos ensinamentos, conselhos e o apoio durante a morte do meu pai.

"A felicidade não deve se limitar a um pequeno número de pessoas, ela pertence a todos".

Antoine Lavoisier

RESUMO

O Estado do Ceará convive com uma à crise hídrica drástica, para amenizar o problema utiliza águas subterrâneas (de poços) como fonte alternativa de abastecimento, entretanto uma das dificuldades no uso de água subterrânea é a presença de altos teores de nitrato, superior ao valor máximo permitido (VMP), de 10 mg de $\text{N-NO}_3^- \text{L}^{-1}$, estabelecido na legislação de potabilidade. Para contornar este problema foi estudada a técnica de eletrocoagulação (EC), um processo de aplicação de corrente pulsada com eletrodos metálicos, com o objetivo de remoção de nitrato em águas subterrâneas. Inicialmente para otimizar o processo EC, para remoção de nitrato, foi aplicado um planejamento fatorial 2^4 . Dessa forma foi estudada a influência das variáveis: concentração de cloreto de sódio adicionado, espaçamento dos eletrodos, agitação e frequência de pulso. Foram realizados 16 ensaios em reator com quatro eletrodos de alumínio ligados em paralelo, monopolar, tensão de 13 V e tempo de ensaio de 20 min.. O volume de amostra foi 4 litros por batelada, com concentração inicial de nitrato de (10,00 +/- 0,39) mg de $\text{N-NO}_3^-/\text{L}$, condutividade da amostra de 523,9 uS/cm. A concentração de nitrato, determinada pelo Método APHA-4500-NO3 B técnica UV a 220 nm, correspondeu a um mínimo de remoção de nitrato de 16,18% e máximo de 23,17%, com um desvio padrão de 2,27%. A melhor eficiência de remoção de nitrato foi observada com a frequência de 125 Hz, distância de eletrodo de 2 mm, agitação de 200 rpm e sem adição de NaCl. As melhores condições observadas no planejamento, foi aplicado no tratamento de um manancial subterrânea da região do Cariri com concentração de nitrato de (20,00 +/- 0,36) mg de $\text{N-NO}_3^-/\text{L}$. Obtivemos 52 % como melhor eficiência de remoção nas condições trabalhadas.

Palavras-chave: eletrocoagulação; nitrato; planejamento fatorial.

ABSTRACT

The pulsed current electrochemical technique was used to remove nitrate in groundwater. This work arose due to the water crisis in the State of Ceará and the need to use groundwater as alternative source of supply, however one of the difficulties in the use of groundwater is the presence of nitrate with a value higher than the maximum allowed value of 10 mg de N-NO₃⁻/L established in the drinking legislation. To optimize the EC process for nitrate removal, a factorial design 2⁴ was applied. Thus, the influence of the variables was studied: concentration of added sodium chloride, electrode spacing, agitation and pulse frequency. 16 tests were carried out in a reactor with four aluminum electrodes connected in parallel, monopolar, voltage of 13 V and test time of 20 min. The sample volume was 4 liters per batch, with an initial nitrate concentration of (10,00 +/- 0,39) mg de N-NO₃⁻/L, sample conductivity of 523.9 uS . cm⁻¹. The nitrate concentration was determined by the APHA-4500-NO₃ B UV technique at 220 nm. A minimum of nitrate removal of 16.18% and a maximum of 23.17% were observed, with a standard deviation of 2.27%. The best efficiency of nitrate removal was observed with a frequency of 125 Hz, electrode distance of 2 mm, agitation of 200 rpm and without adding NaCl. The best condition observed in the planning, was applied in the treatment of an underground spring in the Cariri region with nitrate concentration of (20,00 +/- 0,36) mg de N-NO₃⁻/L. The removal efficiency was 52%.

Keywords: electrocoagulation; nitrate; factorial design.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Evolução do aporte nos reservatórios do estado do Ceará, bilhões de m ³	19
Figura 2 - Evolução do %Volume armazenado nos reservatórios do estado do Ceará	20
Figura 3 - Distribuição, nas bacias hidrográficas cearenses.....	21
Figura 4 - Concentração de nitrato em amostras do município de Juazeiro do Norte.....	22
Figura 5 - Mecanismo de formação metahemoglobina.	23
Figura 6 - Número de publicações sobre nitrato, remoção e eletrocoagulação.	26
Figura 7 - Arranjo paralelo monopolar.	29
Figura 8 - Representação dos processos de redução (a) e oxidação (b) da espécie A.....	30
Figura 9 - Tipos de ondas	32
Figura 10 - Mecanismo de remoção de nitrato por eletrocoagulação (EC).....	35
Figura 11 - Variação da concentração de nitrogênio amoniacal com o tempo.	37
Figura 12 - Diagrama de Pourbaix para o nitrogênio - H ₂ O a 25 °C.....	38
Figura 13 - Equilíbrio químico do íon amônio e a amônia.....	39
Figura 14 - Ponto de coleta 1 no poço tubular em Fortaleza.	46
Figura 15 - Ponto de coleta 2 no poço tubular de Juazeiro do Norte.	46
Figura 16 - Célula de eletrocoagulação para remoção de nitrato utilizada no ensaio.	50
Figura 17 - Sequência de avaliação dos dados da curva de calibração por MQO.....	51
Figura 18 - Gráfico de correlação entre os métodos de ensaio de nitrato.	57
Figura 19 - Gráfico de probabilidade de resposta %	62
Figura 20 - Gráfico de Superfície de Resposta para as distância e agitação	64
Figura 21 - Gráfico de Superfície de Resposta conc. de NaCl e freq. da corrente.....	65
Figura 22 - Mecanismos de redução eletroquímica do nitrato na água.	66
Figura 23 - Gráfico de ensaio de pH nas amostras de poço com eletrodo de alumínio	71
Figura 24 - Diagrama do equilíbrio de espécies monoméricas de alumínio	73
Figura 25 - Ensaio de remoção de nitrato para verificação do efeito do pH.....	74
Figura 26 - Gráfico de ensaios de nitrogênio total	76
Figura 27 - Cromatogramas de Íons (Ânions) Tempo de 0 min de reação.....	78
Figura 28 - Cromatogramas de Íons (Cátions) Tempo de 0 min de reação	78
Figura 29 - Cromatograma de Íons (Ânions) Tempo de 10 min de reação.	80
Figura 30 - Cromatograma de Íons (Cátions). Tempo de 10 min de reação.....	80
Figura 31 - Cromatograma de Íons (Ânions). Tempo de 20 minutos.....	82
Figura 32 - Cromatograma de Íons (Cátions). Tempo de 20 minutos	83

Figura 33 - Gráfico de remoção de nitrato utilizando eletrodo de alumínio	86
Figura 34 - Resultados do ensaio preliminar de redução de nitrato.	97
Figura 35 - Ajuste da reta a 220 nm para cada soluções-padrão de nitrato.	107

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Gradiente de eluição utilizado na determinação do nitrato	48
Tabela 2 - Composição química do metal alumínio utilizado no trabalho.	49
Tabela 3 - Percentual da composição química do aço inoxidável 304	49
Tabela 4 - Planejamento fatorial 2 ⁴ para redução de nitrato	53
Tabela 5 - Dados da curva de calibração do nitrato.....	54
Tabela 6 - Teste de Shapiro-Wilk para os dados da curva	55
Tabela 7 - Verificação do modelo da curva de calibração.	56
Tabela 8 - Efeito médios do planejamento fatorial 2 ⁴	61
Tabela 9 - Soma dos quadrados dos Efeito do planejamento fatorial 2 ⁴	62
Tabela 10 - Soma dos quadrados dos efeitos do planejamento fatorial 2 ⁴	62
Tabela 11 - Parâmetros observados durante o ensaio de EC	69
Tabela 12 - Resultado de remoção e comparativo entre os métodos pH ajustado 5,35.....	73
Tabela 13 - Resultado de remoção e comparativo entre os métodos pH da amostra de 6,35...	74
Tabela 14 - Dados da determinação de nitrogênio total dos ensaios EC	75
Tabela 15 - Determinação cromatográfica de íons	77
Tabela 16 - Balanço iônico das cargas dos cátions e dos ânions durante o ensaio.....	77
Tabela 17 - Remoção de nitrato utilizando eletrodos de aço 304	84
Tabela 18 - Dados de tempo e Potencial nas melhores condições de remoção de nitrato:.....	85
Tabela 19 – Estimativa de custo na redução de nitrato.....	96
Tabela 20 - Características físico-químicas e microbiológica da água.....	95
Tabela 21 - Dados para o planejamento fatorial 2 ⁴	102
Tabela 22- Dados para elaboração da curva de calibração	103
Tabela 23 - Parâmetros para o cálculo da incerteza de medição	104
Tabela 24 - Fontes de Incertezas Associado à Curva de Calibração e Resultados	105
Tabela 25 - Incertezas dos Resultados.....	107
Tabela 26 - Parâmetro de avaliação da limpeza do reator.	108
Tabela 27 - Resultado da avaliação da limpeza do reator.....	108
Tabela 28 - Verificação da reprodutibilidade entre os métodos UV220 nm e Cl.....	108
Tabela 29- Dados dos ensaios de pH de água subterrânea em meio ácido.....	109
Tabela 30 - Dados dos ensaios por EC de água subterrânea sem alteração do pH.....	109
Tabela 31 - Dados dos ensaios por EC de água subterrânea em meio básico.	109

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

COGERH	Companhia de Gestão de Recursos Hídricos do Ceará
FUNCEME	Fundação Cearense de Meteorologia e Recursos Hídricos
min	Minuto
NTU	Unidade Nefelométrica de Turbidez
OMS	Organização Mundial da Saúde
pH	Potencial Hidrogeniônico
Sohidra	Superintendência de Obras Hidráulicas
UNICEF	Fundo das Nações Unidas para a Infância

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Ampère
°C	Grau celsius
©	Copyright
E°	Potencial padrão
EC	Eletrocoagulação
%	Porcentagem
Hz	Hertz
kWh.m ³	Quilowatt-hora por metro cúbico
®	Marca Registrada
R\$	Real

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1	Evolução do aporte nos reservatórios do estado do Ceará	18
2.2	Nitrato e os Efeitos na Saúde Humana	21
2.3	Efeitos sobre os seres humanos – Metemoglobinemia.....	23
2.4	Métodos de tratamento e controle de nitrato em água	24
2.5	Valor Máximo Permitido Nitrato para Consumo Humano	25
2.6	Processos Eletrolíticos Aplicados ao Tratamento de Águas	26
2.6.2	<i>Aplicação da Corrente Pulsada nos Processos Eletrolíticos.....</i>	<i>31</i>
2.6.3	<i>Vantagens da eletrocoagulação (EC)</i>	<i>33</i>
2.6.4	<i>Desvantagens da eletrocoagulação (EC).....</i>	<i>33</i>
2.6.5	<i>Reações com eletrodos de alumínio</i>	<i>34</i>
2.6.6	<i>Leis de Faraday associadas aos processos eletroquímicos</i>	<i>35</i>
2.6.7	<i>Redução eletroquímica de nitratos.....</i>	<i>36</i>
2.6.8	<i>Diagrama de Pourbaix para as reações de nitrato, nitrogênio e o íon amônio.</i>	<i>38</i>
2.7	Planejamento Fatorial.....	39
2.8	Cálculo da incerteza	40
3	OBJETIVO.....	44
3.1	Objetivo geral.....	44
3.2	Objetivos específicos.....	44
4	MATERIAIS E MÉTODOS	45
4.1	Amostragem	45
4.2	Instrumentação	47
4.2.1	<i>Medidor de pH e ORP</i>	<i>47</i>
4.2.2	<i>Medidor de Condutividade</i>	<i>47</i>
4.2.3	<i>Determinação de nitrato por cromatografia de íons</i>	<i>47</i>
4.2.4	<i>Determinação de nitrato por espectrofotometria UV-Vis</i>	<i>48</i>
4.3	Materiais.....	48
4.3.1	<i>Caracterização dos eletrodos.....</i>	<i>48</i>
4.3.2	<i>Reator EC de bancada.....</i>	<i>49</i>
4.4	Análise estatística da curva de calibração	50
4.5	Planejamento fatorial	52
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
5.1	Análise estatística da curva de calibração.....	54

5.2	Comparação entre os métodos cromatográfico e espectrofotométrico	56
5.3	Análise da incerteza associado à curva de calibração	59
5.4	Planejamento fatorial para otimização das condições operacionais de EC	60
5.5	Metodologia de Superfície de Resposta (RSM).....	63
5.6	Estudo da dependência da eficiência de remoção de NO_3^-	67
5.6.1	<i>Efeito da densidade de corrente</i>	67
5.6.2	<i>Efeito da distância dos eletrodos</i>	68
5.6.3	<i>Efeito da frequência</i>	68
5.6.4	<i>Efeito da velocidade da agitação</i>	68
5.6.5	<i>Efeito do tempo no processo EC</i>	69
5.6.6	<i>Efeito da concentração de NO_3^-</i>	70
5.6.7	<i>Efeito do pH</i>	70
5.7	Resultado do ensaio de nitrogênio total.....	75
5.8	Formação de subprodutos na remoção de nitrato por EC	76
5.9	Avaliação do eletrodo de aço 304 na remoção de nitrato.....	84
5.10	Análise econômica	84
6	CONCLUSÕES.....	87
	REFERÊNCIAS	88
	APÊNDICE A - ENSAIO INICIAL EM AMOSTRA DO POÇO.....	96
	APÊNDICE B - FÍSICO-QUÍMICAS E MICROBIOLÓGICA DA ÁGUA.....	98
	APÊNDICE C - DADOS DE CORRENTE E TENÇÃO	100
	APÊNDICE D - DADOS PARA O PLANEJAMENTO FATORIAL 2^4	102
	APÊNDICE E - CÁLCULO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO DO NITRATO ...	103
	APÊNDICE F - AVALIAÇÃO DA LIMPEZA DO REATOR.....	108
	APÊNDICE G - TABELAS DOS ENSAIOS DE pH.....	109
	APÊNDICE H - TABELA DE PREÇO DO ALUMÍNIO.....	110
	APÊNDICE I - TABELA DE PREÇO DE ANERGIA ENEL	111
	ANEXO A - RESUMO ENVIADO AO CONGRESSO IV CIPOA.....	112

1 INTRODUÇÃO

Uma grande preocupação, nos dias de hoje, em relação à água subterrânea, é a sua contaminação, pois mesmo o solo tendo a capacidade de imobilização de grande parte das impurezas, essa capacidade é limitada (Fabiano, 2014). A contaminação ocorre quando alguma alteração na água coloca em risco a saúde e o bem-estar de uma população. A contaminação da água subterrânea pode ter várias origens, naturais ou antrópicas. As contaminações naturais são decorrentes do intemperismo, dada pela dissolução das rochas a partir do contato com a água. As antrópicas, por sua vez, devem-se principalmente por atividades domésticas, industriais e/ou agrícola (FABIANO, 2014).

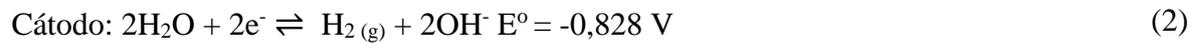
O principal contaminante das águas subterrâneas é o nitrato, sendo suas fontes em áreas urbanas associadas ao sistema sanitário como fossas negras e vazamento na tubulação da rede de coleta de esgoto (Reinolds-Vargas *et al.*, 2006; Vanier *et al.*, 2010). Devido ao crescimento urbano acelerado dos municípios da região do Cariri, a baixa cobertura do sistema de coleta de esgoto, a contaminação de nitrato poderá atingir níveis acima do valor máximo permitido pela legislação nas próximas décadas.

O consumo de água com presença de nitrato pode levar à metahemoglobinemia em crianças com menos de 1 ano de idade, e com exposição a longo prazo. Existe a possibilidade de risco de câncer pela formação endógena de composto n-nitrosos como a N-nitrosodimetilamina e monometilnitrosamina, que apresentam efeitos carcinógenos, teratogênicos e mutagênicos (Lamarino, 2015).

A remoção de nitrato de água potável apresenta um desafio por causa da alta estabilidade do íon e a natureza solúvel. Várias tecnologias de tratamento são utilizadas na remoção de nitrato, por exemplo, troca iônica, osmose reversa e desnitrificação biológica são aplicados em grande escala (James, 2000).

Recentemente, o processo eletrolítico tem sido empregado para remoção de nitrato em água, a eletrocoagulação, um processo de aplicação de corrente contínua com eletrodos metálicos em um determinado meio aquoso. Nesta técnica, a água ou a água residual é tratada dentro de um reator que consiste em eletrodos de placa de alumínio paralelos de alternância de carga positiva e negativa para gerar íons H^+ e OH^- (Emamjomeh, 2009). As espécies poluentes são reduzidas ou oxidadas à sua forma mais estável. Geralmente não são utilizados produtos químicos nesse processo, embora sejam utilizadas placas de aço ou alumínio, os íons Fe^{3+} ou Al^{3+} entram na solução e formam hidróxidos metálicos, agindo como coagulantes.

A dissolução eletrolítica de ânodos de alumínio, por oxidação em água, produz espécies aquosas de Al^{3+} . As reações dos eletrodos são descritas abaixo (Emamjomeh, 2009):



A eletrocoagulação é uma técnica eficaz de tratamento da água, em comparação com o tratamento de água convencional, é uma técnica rápida, com configurações e procedimentos mais simples. Através do processo de eletrólise, o coagulante é gerado in situ por oxidação eletrolítica de um material ânodo (alumínio ou ferro) (Emamjomeh, 2009).

Sua principal vantagem é a capacidade de tratar simultaneamente quase todos os tipos de poluição, como poluentes orgânicos, turbidez, corantes, produtos farmacêuticos, metais pesados, ânions inorgânicos, incluindo sulfeto, fluoreto e nitrato que será discutido mais adiante. Isso explica por que essa tecnologia recuperou o interesse na última década. Outra vantagem é que o H_2 gerado no cátodo resultante da redução da água promove a separação dos flocos formados por flotação (Yehya, 2014).

Este estudo propõe otimizar o processo de eletrocoagulação para remoção de nitrato em água subterrânea (poços) utilizando eletrodos de alumínio.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Evolução do aporte nos reservatórios do estado do Ceará

A água subterrânea apresenta geralmente excelente qualidade e disponibilidade, sendo apta para o consumo humano, muitas vezes empregando somente desinfecção (Fabiano, 2014). Assim, essas águas desempenham um papel fundamental no abastecimento público e privado em todo o mundo, sendo uma alternativa de baixo custo, fácil obtenção e boa qualidade natural, além de grande valor econômico (Fabiano, 2014).

De acordo com o relatório da Organização Mundial da Saúde (OMS) e do Fundo das Nações Unidas para a Infância (UNICEF) em todo o mundo, cerca de três em cada dez pessoas, em um total de 2,1 bilhões, não têm acesso a água potável em casa. E seis em cada dez, ou seja, 4,5 bilhões, carecem de saneamento básico (Gadelha, 2018; WHO, 2017).

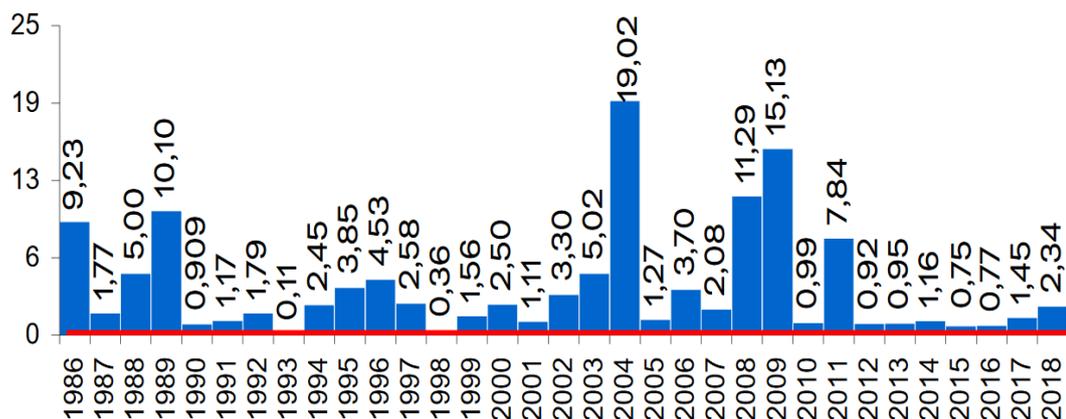
A poluição dos mananciais e a escassez de água são problemas sociais recorrentes e, logo, requerem uma solução imediata. A qualidade da água para consumo humano deve ser considerada, portanto, como fator essencial no desenvolvimento de ações dos serviços de abastecimento de água, quer públicos ou privados, de maneira que a distribuição ao usuário tenha todas as características determinadas pela legislação vigente (Gadelha, 2018; BRASIL, 2014).

No entanto, a poluição de nitrato nas águas superficiais e subterrâneas é devido principalmente às atividades antrópicas, incluindo escoamento de fertilizantes nitrogenados, escoamento de águas pluviais de superfícies urbanas e lançamento de esgoto bruto ou esgoto tratado (Garcia-Segura *et al.*, 2018). O uso desordenado de fertilizantes nitrogenados, levaram ao aumento das concentrações de nitratos nas águas superficiais e subterrâneas durante o século passado (Fowler *et al.*, 2013 ; Apshankar; Goel, 2020 ; Garcia-Segura *et al.*, 2018). O nitrato antropogênico se origina de minas de sal, mas grande parte tem origem no processo de Haber-Bosch que converte o gás nitrogênio atmosférico em amônia, esta é a principal fonte do nitrogênio utilizado na fabricação industrial e na agricultura. (Garcia-Segura *et al.*, 2018). Uma evidência que justifica a origem antropogênica do nitrato é que a indústria de fixação do nitrogênio consome em média de 2 a 5% da energia mundial, isso representa a retirada de 100 milhões de toneladas de nitrogênio por ano da atmosfera (Garcia-Segura *et al.*, 2018). A US National Academy of Engineers – NAE, identificou o desequilíbrio do ciclo natural do nitrogênio, e alertou que um dos grandes desafios para o século XXI da engenharia, será a

gestão eficiente do ciclo do nitrogênio na água (Danielak *et al.*, 2020; “Manage the Nitrogen Cycle”, 2017).

O Estado mais seco do Nordeste, o Ceará, apresenta grande variabilidade temporal e espacial das precipitações (**Figura 1**) e altas taxas de evaporação. O regime hidrológico de seus rios tem como característica marcante a intermitência intra-anual. Considerando ainda a predominância de solos cristalinos no estado, a disponibilidade hídrica para atender uma população de cerca de 9 milhões de habitantes, limita-se predominantemente pelos estoques de água acumulados em reservatórios superficiais (Souza *et al.*, 2017). Atualmente, o estado do Ceará administra uma rede de 132 reservatórios, com capacidade total de acumulação de 18.606 hm³ (FUNCEME, 2020).

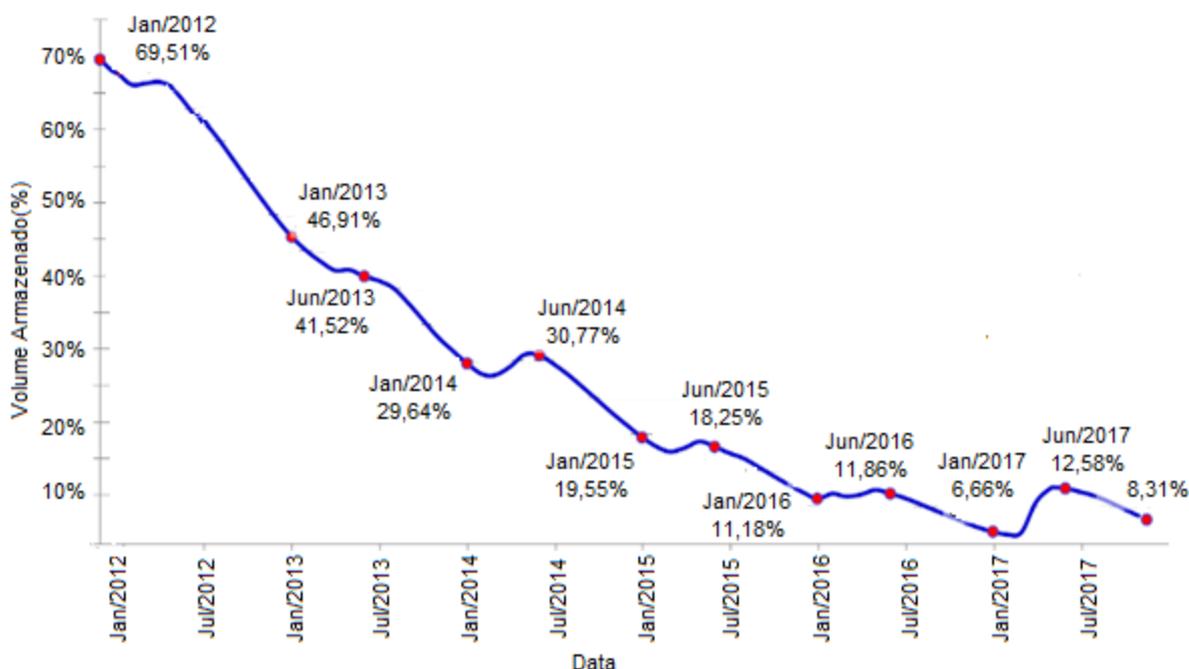
Figura 1 - Evolução do aporte nos reservatórios do estado do Ceará, bilhões de m³



Fonte: COGERH (2018).

Observa-se, ao longo dos últimos anos, principalmente entre os anos de 2012 a 2017 o período mais longo de seca registrada, uma redução drástica do volume dos reservatórios (**Figura 2**), o aumento da demanda e uma redução da qualidade da água bruta.

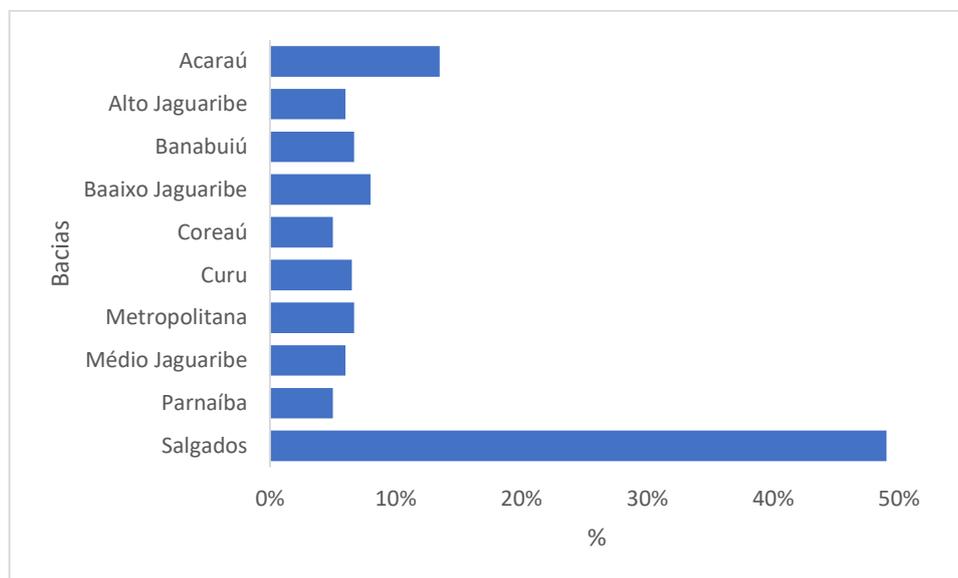
Figura 2 - Evolução do volume percentual (%) armazenado nos reservatórios do estado do Ceará



Fonte: COGERH (2018).

Diante desse cenário, o Governo do Estado junto com o Comitê Integrado de Combate à Seca, realizaram ações para minimizar os efeitos da seca no Estado. Entre as várias ações, podemos destacar as perfurações de poços, no período de 2014 a 2017. A Superintendência de Obras Hidráulicas (Sohidra) perfurou 4.844 poços, distribuídos em todas as regiões do estado. Todavia, apesar de muito eficiente, a perfuração de poços nem sempre garante a obtenção de água de qualidade e é comum se deparar, por exemplo, com águas salobras. No Ceará, cerca de 70% dos poços perfurados no interior de estado encontram-se em meio cristalino e apresentam sólidos totais dissolvidos (STD) superior aos valores máximos permitidos do **Anexo XX** da Portaria da Consolidação nº 5 de 2017 do Ministério da Saúde (1.000mg/L de STD) (SRH, 2018).

Figura 3 - Distribuição nas bacias hidrográficas cearenses, dos sistemas públicos de abastecimento de água, que têm poços como manancial.



Fonte: SILVA (2007).

A **Figura 3** apresenta para as bacias hidrográficas do Ceará, o percentual de sistemas de abastecimento que utilizam poços como manancial. Nota-se o aproveitamento mais expressivo das águas subterrâneas na Bacia do Salgado, que é de litologia sedimentar (SILVA, 2007).

2.2 Nitrato e os Efeitos na Saúde Humana

O íon nitrato é utilizado principalmente em fertilizantes inorgânicos. Nitrato e nitrito são adicionados também em certos produtos alimentícios, por exemplo, carnes enlatadas, como aditivo intencional, pois são conservantes alimentícios, além de conferir cor avermelhada desejável ao produto. O nitrito é o componente antimicrobiano, resultando na formação do ácido nitroso. Sua ação em carnes e peixes retarda o crescimento do *Clostridium botulinum* e a consequente produção da enteroxina durante o armazenamento (Lamarino, 2015). O nitrato não apresenta nenhuma atividade inibidora contra o *Clostridium botulinum*, mas é adicionado como fonte, após redução por meio de microrganismos presentes nos alimentos, de nitrito (WHO, 2007).

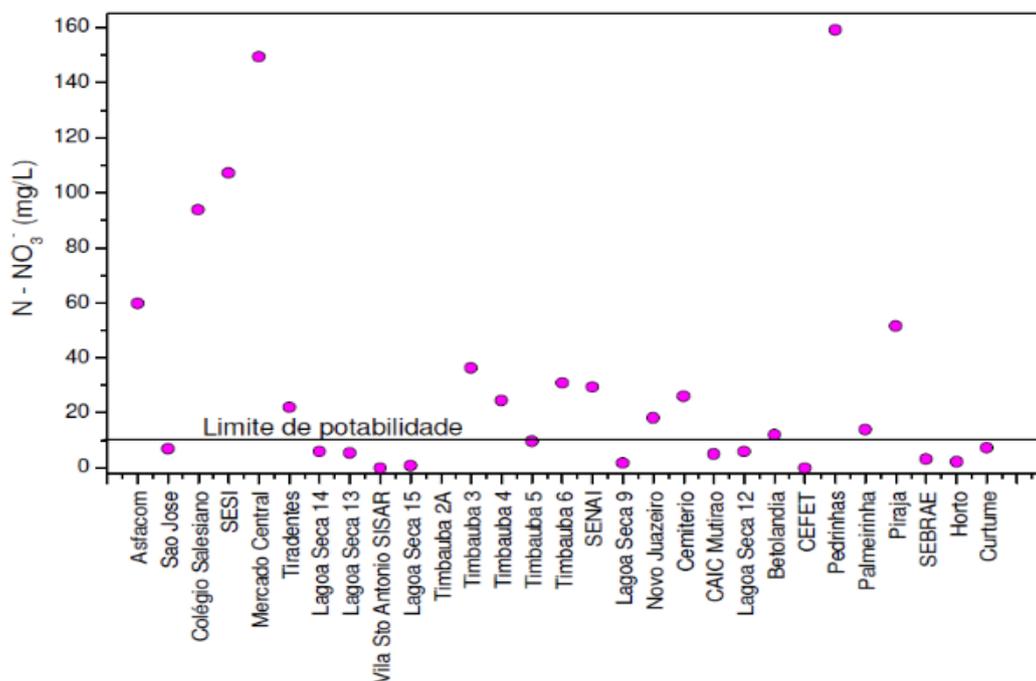
Considerando-se uma dieta normal, um indivíduo pode ingerir em torno de 100 mg ao dia de nitrato, sendo os principais representantes, devido ao uso de fertilizantes, as hortaliças, até 200 mg ao dia e raízes (Lamarino, 2015).

No Brasil, ainda não existe uma legislação específica que regulamenta os Limites Máximos Permitidos ou a Ingestão Diária Aceitável para nitritos e nitratos em alimentos de origem vegetal, apenas para produtos cárneos (150 e 300 mg/kg, respectivamente) e águas de abastecimento (1 e 10 mg/kg, respectivamente) (STERTZ, 2004).

No trabalho de Silva, 2008 foram monitorados 30 poços no município de Juazeiro do Norte para os parâmetros físicos – químicos e bacteriológicos. Em relação ao parâmetro nitrato, **Figura 4**, foram observados a presença em concentração acima do limite aceitável (10,0 mg de $\text{N-NO}_3^-/\text{L}$) em 13 amostras. Como estes poços estão em área urbana, o nitrato é proveniente de contaminação orgânica, por fossas sépticas e não através de produtos agrícolas.

Na região do Cariri, possui 548 poços tubulares, assim distribuídos nas três maiores cidades 139 (25,2%) em Barbalha, 174 (32%) no Crato e 235 (42,8%) em Juazeiro do Norte, observando-se uma densidade de 1,3 poço/ km^2 para a área de 410 km^2 . (Cavalcante, 2014). Adotando o regime de bombeamento utilizado pela Cagece de 24 h/dia. O consumo "per capita" oscila entre 318 e 370 L/hab./dia, com média de 340 L/hab./dia, bem acima do valor utilizado para projetos técnicos que é de 150 L/hab./dia (Cavalcante, 2014).

Figura 4- Concentração de nitrogênio-nitrato em amostras do município de Juazeiro do Norte.

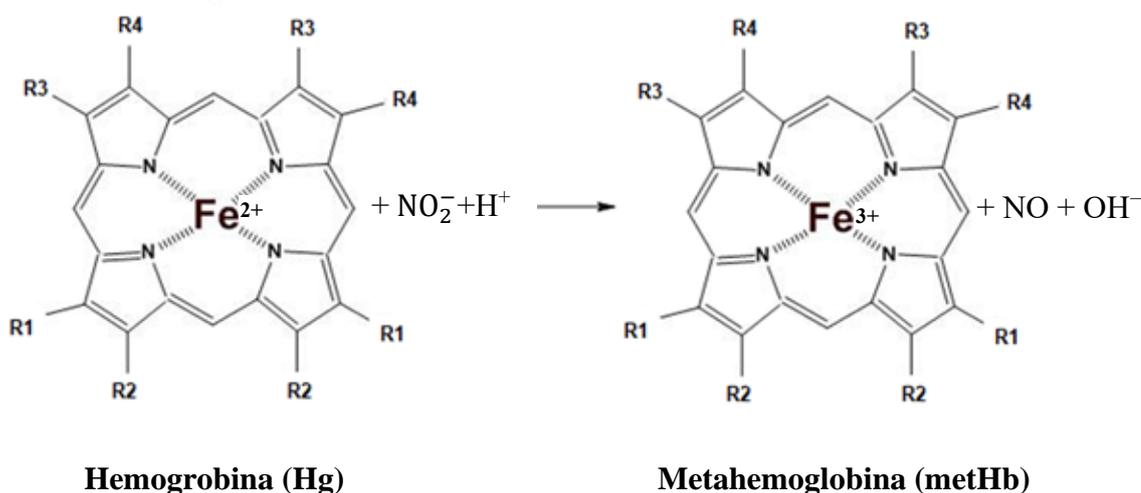


Fonte: SILVA (2008).

2.3 Efeitos sobre os seres humanos – Metemoglobinemia

A toxicidade do nitrato para os seres humanos é devido a sua redução a nitrito. O principal efeito biológico do nitrito em humanos é o seu envolvimento na oxidação da hemoglobina (Hb) normal a metemoglobina (metHb), que é incapaz de transportar oxigênio para os tecidos. O transporte reduzido de oxigênio, chamada metemoglobinemia, se manifesta clinicamente quando as concentrações de metHb atingem valores 10% acima das concentrações normais de Hb, causando a cianose, isto é, coloração azulada da pele ou das mucosas do indivíduo contaminado, podendo levar à asfixia em concentrações mais altas (Rao, 2019; WHO, 2007).

Figura 5- Mecanismo de formação metahemoglobina.



Fonte: Gladwin (2008, com adaptações).

No artigo de revisão, Gladwin, 2008, propôs um mecanismo de formação da metahemoglobina, conforme a **figura 5**.

A quantidade de nitrogênio que é depositado na terra, tem aumentado significativamente, devido a produção e aplicação de fertilizantes nitrogenados (inorgânicos e adubos), combustão de combustíveis fósseis e substituição da vegetação natural por culturas fixadoras de nitrogênio, como soja (Fowler, 2013). A principal fonte antropogênica de nitrogênio no meio ambiente é o fertilizante nitrogenado, cuja aplicação aumentou exponencialmente após o desenvolvimento do processo Bosch-Haber na década de 1920. A maioria das aplicações de fertilizantes sintéticos em terras agrícolas ocorreu após 1980.

Aproximadamente metade de todo o nitrogênio aplicado na agricultura, drena dos campos de produção para contaminar as águas de superfícies e subterrâneas. (Fowler, 2013).

O nível normal de metHb em humanos é inferior a 2%. A Hb de lactentes é mais suscetível à formação de metHb do que em crianças mais velhas e adultos, devido à pouca capacidade de reduzir o metHb à Hb, conseqüentemente uma dose de nitrato causa uma maior formação de metHb nos lactentes do que nos adultos (WHO, 2007). No que diz respeito à exposição ao nitrato, estes lactentes estão também em maior risco, devido a uma ingestão relativamente elevada de nitratos, em relação ao peso corporal e sob certas condições, uma maior redução de nitrato a nitrito pelas bactérias gástricas como resultado da baixa produção de ácido gástrico. Outros estudos mostraram que a amamentação protege lactentes expostas a alta concentração de nitrato, acima de 100 mg L⁻¹ (WHO, 2007).

2.4 Métodos de tratamento e controle de nitrato em água

O meio mais apropriado de controlar as concentrações de nitrato, particularmente nas águas subterrâneas, é a prevenção da contaminação. O manejo adequado de práticas agrícolas, a localização de fossas sépticas, o controle de vazamento de esgoto, bem como o manejo de adubação e armazenamento adequado de adubo animal podem minimizar a contaminação de poços.

A metahemoglobinemia tem sido frequentemente associada a consumo de água contaminada, principalmente em poços de propriedades privadas (WHO, 2007).

Em relação aos fornecimentos de água tratada, em que o nitrato está presente, a primeira abordagem potencial ao tratamento, se a substituição da fonte não for viável, é diluir a água contaminada com uma fonte com baixo teor de nitrato. Onde a mistura não é viável, várias técnicas de tratamento estão disponíveis. A primeira é a desinfecção, que pode servir para oxidar o nitrito a nitrato menos tóxico, bem como minimizar a população bacteriana redutora patogênica e não patogênica na água. Métodos disponíveis no mercado incluem troca iônica, tratamento biológico e osmose reversa. Em relação às técnicas de remoção, existem desvantagem operacional, por exemplo, na troca iônica, a resina necessita de uma grande quantidade de NaCl para ser regenerada, produzindo um efluente salino que pode contaminar a área de instalação. Nos processos biológicos pode ocorrer uma contaminação microbiológica da água. Na osmose reversa ocorre o mesmo problema do processo de troca iônica, isto é, geração de efluentes saturados com cloreto de sódio, difíceis de tratar ou descartar em corpos receptores.

Os métodos eletroquímicos apresentam algumas vantagens, como a produção de menor quantidade de resíduo e são extremamente compactos, facilitando a instalação. Possui a desvantagem de um grande consumo elétrico e formação de subprodutos indesejáveis.

Alguns cuidados devem ser tomados com o uso de cloraminação para fornecer um desinfetante residual no sistema de distribuição. É importante gerenciar o uso de cloro combinado para minimizar a formação de nitritos, seja no sistema de distribuição principal ou nos sistemas de distribuição de edifícios onde as cloraminas são usadas para controlar a *Legionella*.

2.5 Valor Máximo Permitido Nitrato para Consumo Humano

O valor máximo permitido (VMP) de potabilidade da água para consumo humano, segundo o anexo XX da Portaria da Consolidação nº 5 de 2017 do Ministério da Saúde, para o íon nitrato é de 10 mg de $\text{N-NO}_3^- \text{L}^{-1}$. Este valor de referência é baseado na evidência epidemiológica de metahemoglobinemia em lactentes, que resulta da exposição a curto prazo.

Deve-se ter o cuidado na verificação de presença de contaminação microbiana e subsequente infecção gastrointestinal, o que pode aumentar significativamente o risco para este grupo.

Recomenda-se que a água não seja utilizada por lactentes quando os níveis de nitrato estiverem acima de 20 mg de $\text{N-NO}_3^- \text{L}^{-1}$, mas que pode ser utilizadas se as autoridades médicas estiverem atentas a sinais de metahemoglobinemia e ausência de contaminação microbiana (WHO, 2007). A Organização Mundial da Saúde enfatiza o papel da qualidade microbiológica da água para consumo, a fim de reduzir o risco em áreas onde água possui nitrato próximo ao valor máximo permitido (VMP).

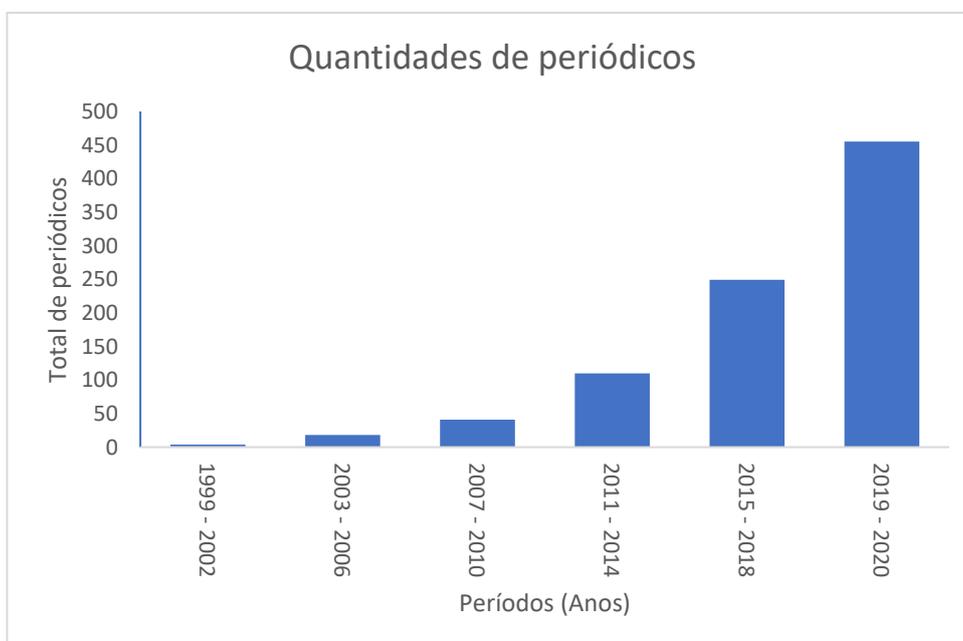
Para produtos utilizados no tratamento, temos a norma da ABNT NBR 15784:2017, para o controle da toxicidade dos produtos químicos utilizados no tratamento da água. Essa norma da ABNT estabelece o limite da concentração de impurezas nos insumos utilizados no processo de tratabilidade da água bruta. Destina-se a assegurar que as contribuições destes, estejam dentro dos limites das concentrações aceitáveis estabelecido pela Portaria do Ministério da Saúde.

Desta forma é necessário determinar as impurezas formadas no processo eletrolítico, através da oxidação do eletrodo, como também nas reações eletroquímicas que ocorrem durante o processo de remoção do nitrato na água.

2.6 Processos Eletrolíticos Aplicados ao Tratamento de Águas

A utilização de eletricidade para tratar a água foi proposta primeiramente na Inglaterra em 1889. A aplicação da eletrólise no beneficiamento mineral foi patenteada por Elmore em 1904. A eletrocoagulação (EC) com os eletrodos de alumínio e ferro foi patenteada nos EUA em 1909 (Chen, 2004). Um método para purificação de água potável por EC foi feito primeiramente em grande escala nos EUA em 1946. Por causa do investimento relativamente alto em comparação ao produto químico (Chen, 2004) e do alto custo da eletricidade, tecnologias eletroquímicas para o tratamento de água não encontram grande aplicação no mundo. Durante o meio século seguinte, a pesquisa extensiva nos EUA e na URSS, acumularam uma quantidade abundante de conhecimento. Com o padrão sempre crescente para fontes de água potável e os regulamentos ambientais mais estritos, em relação à descarga de efluentes, as tecnologias eletroquímicas ganharam novamente sua importância no mundo durante as duas décadas passadas (Chen, 2004).

Figura 6 - Número de publicações de 1999 até abril de 2020 sobre nitrato, remoção e eletrocoagulação.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Quadro 1 – Referências sobre processo eletroquímicos para remoção de nitrato e principais parâmetros operacionais (Continuação)

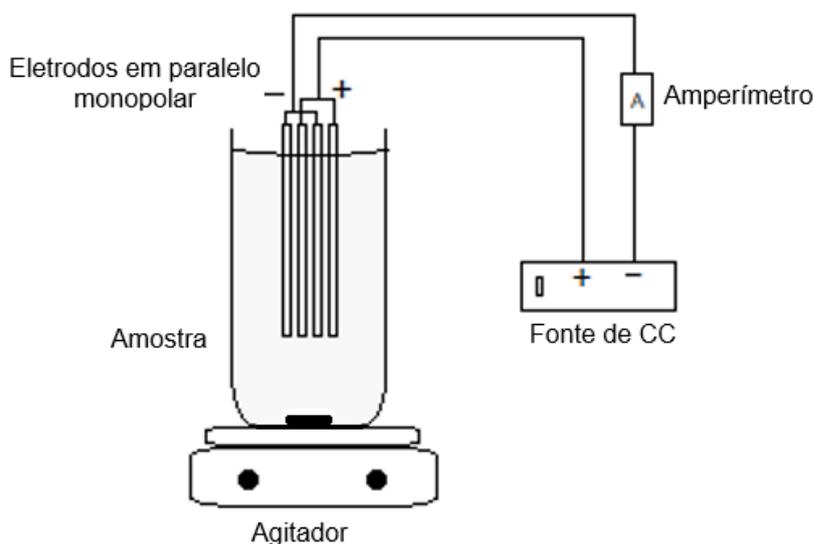
N	Autor	Parâmetros estudados											C(NO ₃ ⁻)	C(NO ₃ ⁻)	Ensaio	Remoção de nitrato
		Tipo de eletrodo	Tipo de circuito	Tipo de corrente	Corrente	Densidade de corrente (A)	Acessórios / Mecanismo do reator	Tensão (V)	Tem p.	T (min)	pH	Cond	Inicial	Final	Determinação de nitrato	% (NO ₃ ⁻)
8	Hashim, K.S., et. Al. (2017)	Alumínio	Paralelo monopolar	Corrente contínua	-	1; 2 e 3 mA/cm ²	Uso de uma bomba peristáltica com fluxo de 250,0 mL / min.	-	20°C	-	4 a 10	320 uS/cm	50 a 150 mg/L	-	Espectrofotométrico (Kit NitraVer da Hach reagente)	-
9	Karamati-Niaragh, E., et. Al. (2019)	Alumínio	Paralelo monopolar	Corrente contínua e alternada	-	1 e 2 mA/cm ²	-	-	-	-	2 a 10	-	50 a 250 mg/L	-	-	-
10	Song, Q., et al. (2019)	Ti / IrO e Cu	Paralelo monopolar	Corrente contínua	-	45,13 mA/cm ²	-	-	-	85,38	-	-	50	-	--	-

2.6.1 Tipos de reatores e eletrodos

Um reator eletrolítico simples, é composto de um ânodo e de um cátodo. O reator eletrolítico é um sistema eletroquímico, onde os eletrodos podem ser compostos do mesmo ou de diferentes materiais. Em geral, os materiais utilizados nos reatores eletrolíticos são o alumínio, ferro, em forma de chapas ou em forma de empacotados de sucata.

Os eletrodos podem ser organizados de modo monopolar ou bipolar, conectados em série ou em paralelo. Em série, uma diferença de potencial mais elevada é requerida para uma dada corrente de fluxo, porque os eletrodos conectados em série têm uma resistência mais elevada. Nessa formação, a mesma corrente, entretanto, correria através de todos os eletrodos. No arranjo em paralelo, a corrente elétrica é dividida entre todos os eletrodos das células individuais (Mollah, 2001). Um esquema simples de uma célula de electrocoagulação com um par de ânodos e um par de cátodos dispostos em paralelo pode ser visualizado na **Figura 7**.

Figura 7- Em um arranjo paralelo monopolar, cada par de eletrodos é conectado alternadamente um ao outro, e ligado a fonte de corrente contínua.



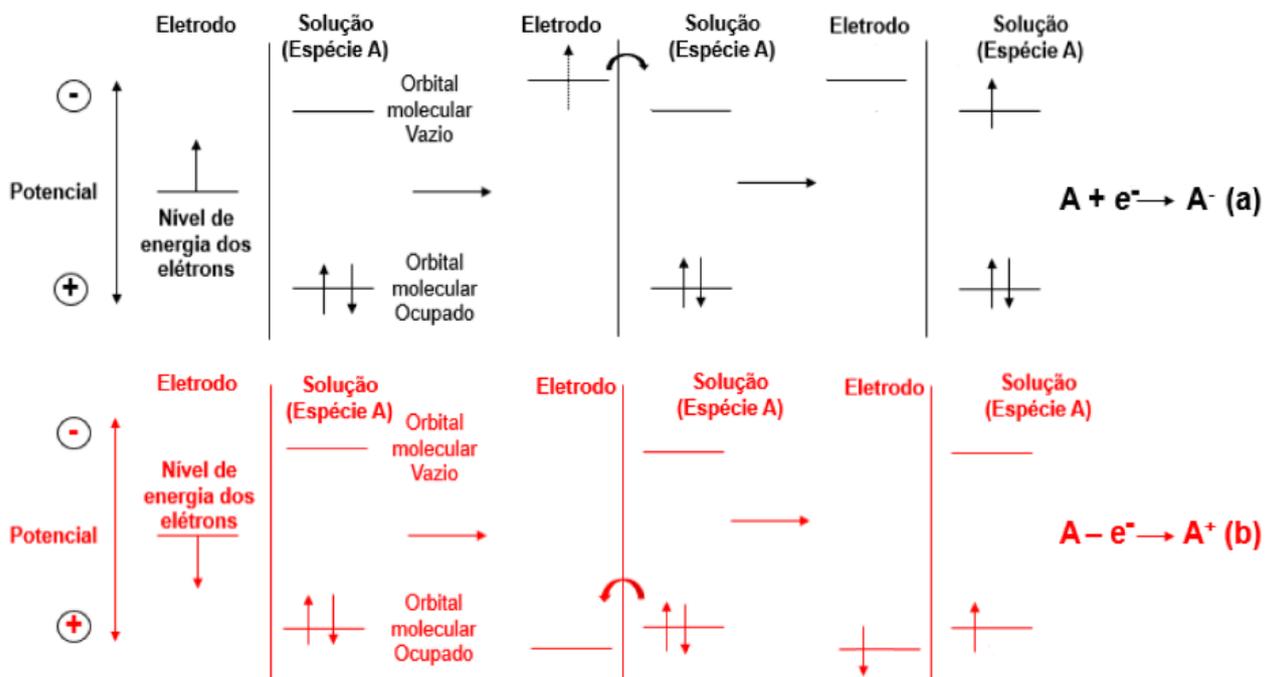
Fonte: Elaborado pelo autor.

O sistema de tratamento de água subterrânea para remoção de nitrato, com eletrodos de alumínio, utiliza-se de princípios da eletroquímica, com o objetivo da remoção de nitratos, potencialmente tóxicos para crianças com até 3 meses de vida. O entendimento básico do processo facilita a compreensão dos fenômenos físico-químicos que ocorrem simultaneamente

durante o processo de eletrólise aplicado na amostra. Os sistemas eletroquímicos possuem em geral, uma composição padrão de um reator que acomoda, tanto a amostra de água, como um sistema de arranjos de eletrodos, imersos no meio sob agitação para minimizar os efeitos de polarização do eletrodo. A esse conjunto de eletrodos aplica-se uma diferença de potencial para promover as reações de redução do nitrato e seus produtos, nitrito e amônia.

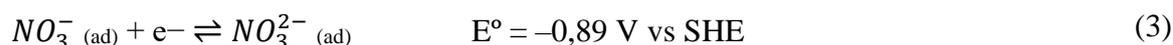
Segundo Bard e Faulkner 2001, ao conduzir o eletrodo a potenciais mais negativos, quando conectado a uma fonte de tensão, a energia dos elétrons do lado negativo, a um dos eletrodos do sistema, é aumentada (BARD; FAULKNER, 2001). Esse mesmo elétron pode atingir um nível alto suficiente para ser transferido a um estado eletrônico vazio, de espécies contidas no eletrólito. Nesse caso, um fluxo de elétrons do eletrodo para solução ocorre e é chamada de corrente de redução (**Figura 8a**). Similarmente a energia dos elétrons é reduzida ao se conectar, com outro eletrodo no terminal positivo da fonte de tensão. Nessa situação, alguns elétrons pontuais de espécies em solução, sob condições cinéticas específicas, são transferidos para o eletrodo, sendo este processo chamado de corrente de oxidação (**Figura 8b**).

Figura 8- Representação dos processos de redução (a) e oxidação (b) da espécie A



Fonte: Bard e Faulkner (2001, com adaptações)

No caso do nitrato, segundo Garcia – Segura *et al* 2018, a redução do íon produz ânion NO_3^{2-} de baixa estabilidade ($\sim 20 \mu s$) conforme a reação (3) (Garcia-Segura *et al.*, 2018). A próxima sequência de reação consiste na hidrólise NO_3^{2-} produzindo o radical NO_2 de acordo com a reação (4) (Garcia-Segura *et al.*, 2018). Na reação (10), o radical NO_2 é reduzido, produzindo o íon NO_2^- , que pode permanecer adsorvido na superfície do eletrodo (Garcia-Segura *et al.*, 2018).



A redução eletroquímica do nitrato, mostrada nas reações (3) - (5), é considerada a etapa determinante no mecanismo de redução do nitrato para formação de amônia e nitrogênio. A lenta cinética eletroquímica, observada por vários autores (Garcia-Segura *et al.*, 2018), são atribuídos à alta energia do orbital molecular π^* (LUMO π^*) de nitrato, o que torna a transferência de carga para o orbital π^* muito desfavorável (Garcia-Segura *et al.*, 2018).

No entanto, devido à semelhança nos níveis de energia dos orbitais d de alguns metais, que possuem orbitais d altamente ocupados (Cu, Ag, Pt, etc.) e o orbital LUMO π^* do nitrato. Esses metais, são excelentes redutores do nitrato. Assim, alguns metais transferem elétrons mais facilmente para nitrato adsorvido, tornando-os adequado para aplicações envolvendo redução eletroquímica de nitrato (Garcia-Segura *et al.*, 2018).

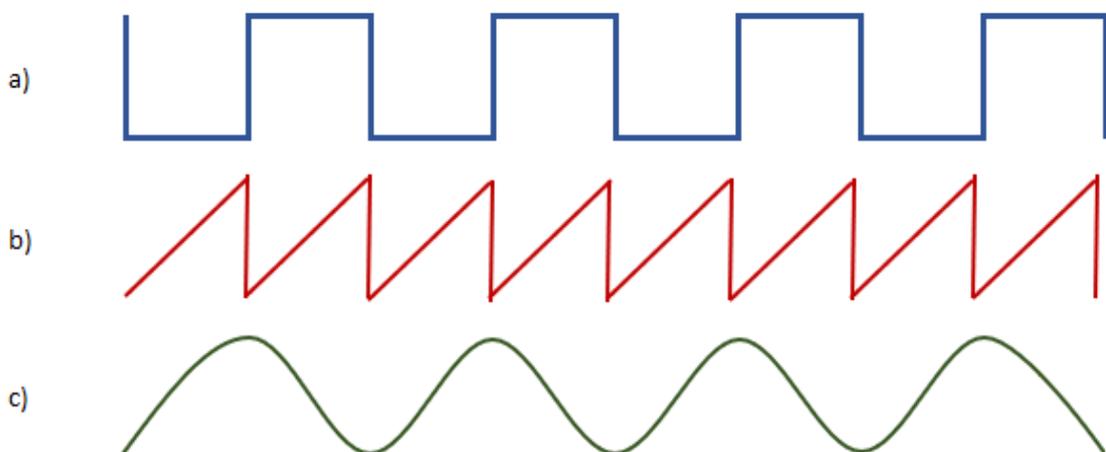
2.6.2 Aplicação da Corrente Pulsada nos Processos Eletrolíticos

No processo eletrolítico quando ocorre a formação de bolhas, como por exemplo, gás hidrogênio, as bolhas na superfície do eletrodo causam mais consumo de energia, pois aumenta a resistividade do meio (Hanam, 2017).

A corrente pulsada é gerada através de um circuito elétrico, configurado para emitir elétrons, em uma faixa de frequência regulável de 0 a 2200 Hz, aos eletrodos submersos no efluente. Por outro lado, as moléculas presentes possuem também sua faixa de frequência vibratória natural, pois qualquer objeto formado por um material elástico, quando perturbado, vibrará com seu próprio conjunto de frequências particulares, que juntas formam seu padrão de

emissão (Abdala Neto, 2012; Hanam, 2017). Desta forma, buscou-se alcançar o princípio da superposição, quando duas ou mais ondas ocupam determinado espaço ao mesmo tempo, os deslocamentos causados por cada uma delas se adicionam em cada ponto. Assim, quando a crista de uma onda se superpõe à crista da outra, seus efeitos individuais se somam e produzem uma onda resultante com amplitude maior (Hewitt, 2002; Serway *et al.* 2011; Tipler; Mosca, 2009). Abdala Neto (2012) explicou que isto se caracteriza como um fenômeno de ressonância e ocorre quando a frequência de vibração forçada de uma determinada matéria se iguala à frequência natural desta. Este efeito só é alcançado quando é empregada uma força capaz de trazer a matéria a sua posição original e energia suficiente para mantê-lo vibrando. (Abdala Neto, 2012).

Figura 9-Tipos de ondas, (a) ondas quadradas, (b) ondas triangulares e (c) ondas senoidais.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Existem diferentes tipos de onda de corrente elétrica que podem ser utilizadas nos experimentos de remoção de impureza por eletrocoagulação, como mostrado na **figura 9**, temos ondas sinusoidal, triangulares e quadrada (Saleet; Abdallah; Yousef, 2017). Foi utilizada a forma de onda quadrada, para reduzir o consumo de energia e aumentar a eficiência do processo, utilizando frequência de pulso adequada ao ensaio estudado (Abdala Neto, 2012).

2.6.3 Vantagens da eletrocoagulação (EC)

1. A EC requer equipamentos simples e de fáceis de operação;
2. O produto do tratamento pela técnica EC fornece água com qualidade própria para aceitação humana, isto é, incolor e inodora.
3. O resíduo formado pela EC é de fácil remoção, porque é composto principalmente por óxidos / hidróxidos metálicos. Uma grande qualidade dessa técnica, é a baixa quantidade de resíduo produzido.
4. Os flocos formados por EC são semelhantes aos flocos químicos, exceto que os flocos tendem a ser muito maiores, contém menos água encadernada, é resistente a ácidos e mais estável e, portanto, podem ser separados mais rapidamente por filtração.
5. A EC produz efluentes com menor teor de sólidos dissolvidos totais (SDT) em comparação com tratamentos químicos. Se esta água for reutilizada, o baixo nível de SDT contribui para um menor custo de recuperação de água.
6. O processo EC tem a vantagem de remover as menores partículas coloidais, porque o campo elétrico aplicado os coloca em movimento mais rápido, facilitando a coagulação.
7. O processo da EC evita o uso de produtos químicos e, portanto, não há problema em neutralizar o excesso de produtos químicos e nenhuma possibilidade de poluição secundária causada por substâncias químicas adicionadas em alta concentração como quando a coagulação química das águas residuais é usada.
8. As bolhas de gás produzidas durante a eletrólise podem levar o poluente para o topo da solução onde pode ser mais facilmente concentrada, coletada e removida.
9. Os processos eletrolíticos na célula da EC são controlados eletricamente, sem partes móveis, exigindo menos manutenção.
10. A técnica da EC pode ser convenientemente usada em áreas rurais onde a eletricidade não está disponível, uma vez que um painel solar conectado à unidade pode ser suficiente para executar o processo.

2.6.4 Desvantagens da eletrocoagulação (EC)

1. Os 'eletrodos de sacrifício' são dissolvidos em correntes de águas residuais como resultado da oxidação, e precisa ser substituído regularmente
2. O uso de eletricidade pode ser caro em muitos lugares.

3. Uma película de óxido impermeável pode ser formada no cátodo, levando à perda de eficiência da unidade EC.

4. É necessária alta condutividade da suspensão de águas residuais.

5. O hidróxido gelatinoso pode tender a solubilizar em alguns casos.

6. Descrição da tecnologia.

Na sua forma mais simples, um reator eletrocoagulante pode ser constituído por um eletrólito dentro da célula com um ânodo e um cátodo. Quando conectado a uma fonte de energia externa, o material do ânodo corroerá eletroquimicamente devido à oxidação, enquanto o cátodo será sujeito a passivação.

2.6.5 Reações com eletrodos de alumínio

As reações eletroquímicas com ânodos de alumínio promovem a formação de Al^{3+} que é hidrolisado para a formação de hidróxidos monoméricos ou poliméricos. Quando o alumínio é utilizado como eletrodo, três reações principais ocorrem no reator eletroquímico (Chen, 2004):

(i) A reação de oxidação no ânodo:



(ii) A reação de redução no cátodo:



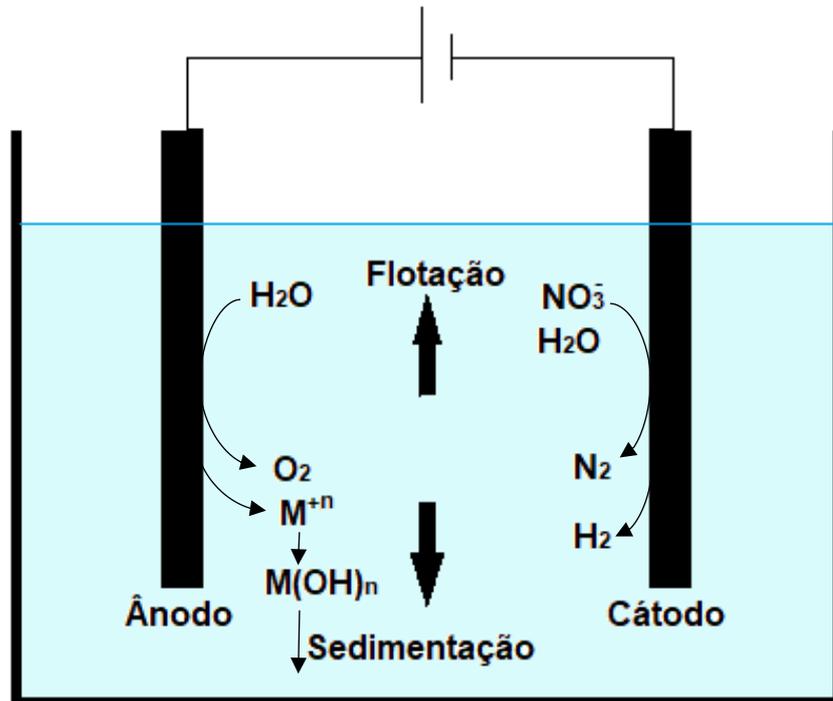
(iii) A reação de hidrólise:



Durante o processo eletrolítico, embora a reação principal do ânodo de alumínio, seja o sacrifício do eletrodo para formar íons de alumínio, produção de hidrogênio no cátodo, também existem outras reações secundárias, como a redução do nitrato no cátodo. O processo de eletrorredução envolve a redução de nitrato, formando como produto o nitrogênio, amônia e nitrito. As reações que ocorrem nos eletrodos são mostradas abaixo (Dong, 2018):



Figura 10- Mecanismo de remoção de nitrato por eletrocoagulação (EC)



Fonte: DONG (2018).

Um grande problema com o uso da eletrocoagulação é o consumo de eletrodos e passivação (Kumar, 2010). Durante um longo período de operação, o sistema pode reduzir a eficiência devido à passivação do eletrodo. Um método para reduzir esse problema é a inversão de polaridade para aumentar a durabilidade do eletrodo no processo (Kumar, 2010).

Diferentes espécies de alumínio são formadas durante o processo eletroquímico, como Al(OH)^{2+} , Al(OH)_2^+ , Al(OH)_3 , e Al(OH)_4^- (monômeros) e $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3+}$, $\text{Al}_7(\text{OH})_{17}^{4+}$ e $\text{Al}_8(\text{OH})_2$. Esses cátions de alumínio possuem uma grande afinidade por partículas dispersas e contra íons (fosfatos, nitratos) (Bakshi; Verma; Dash, 2020), causando coagulação, Johnson e Amirtharajah (1983). No entanto, a formação de precipitados de Al(OH)_3 pode ser atribuída como o principal produto no processo de hidrólise do alumínio (Bakshi; Verma; Dash, 2020).

2.6.6 Leis de Faraday associadas aos processos eletroquímicos

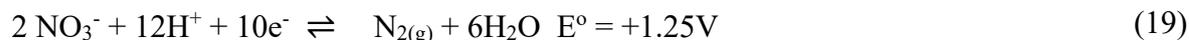
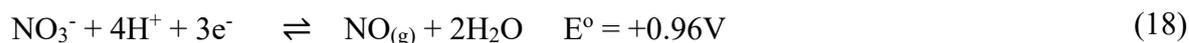
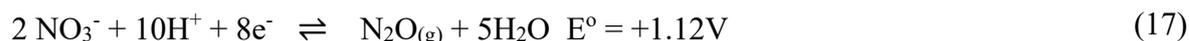
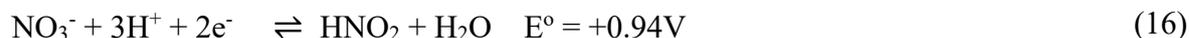
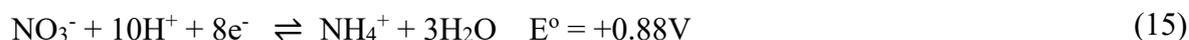
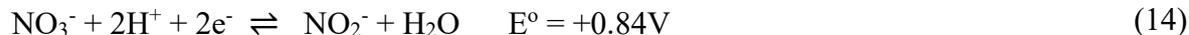
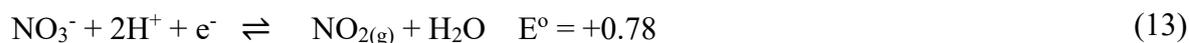
Os processos eletroquímicos obedecem às duas Leis de Faraday (Sinoti e Souza, 2005):

- A quantidade de substância que reage, devido ao desgaste do eletrodo ou à deposição no mesmo, ao passar uma corrente contínua, é proporcional à intensidade da corrente e a duração da eletrólise.
- Se a corrente elétrica que passa através do eletrodo for contínua, a massa da substância que reage será proporcional ao equivalente químico da substância, que relaciona sua massa com a capacidade de transferência de elétrons num determinado processo.

2.6.7 Redução eletroquímica de nitratos

Observando as reações químicas (10 a 16) temos muitos produtos que podem ser formados a partir da redução eletroquímica do nitrato, o que torna complexo o processo de remoção. O mecanismo de reação e os produtos formados depende do pH do meio, potencial aplicado, da natureza do eletrodo e dos íons presente na matriz.

Reações do íon nitrato em meio ácido:



A remoção seletiva do nitrato, otimização das variáveis que afetam diretamente a reação com a finalidade de evitar a formação de produtos indesejáveis.

A redução eletroquímica do nitrato para sua remoção de águas poluídas, principalmente as subterrâneas, leva a um espectro relativamente amplo de subprodutos. Conseqüentemente, a eletro-redução de nitrato é um componente extremamente complexo (Feng, 2010). No cátodo, os nitratos são reduzidos principalmente a nitritos, amônia e nitrogênio, que são eletroquimicamente inativos. A amônia e o nitrito, em geral, são os principais produtos de redução desfavoráveis do nitrato (Feng, 2010). No entanto, se possível, os produtos de nitrito e amônia podem ser oxidados em nitrato e nitrogênio no ânodo, respectivamente, antes de sua

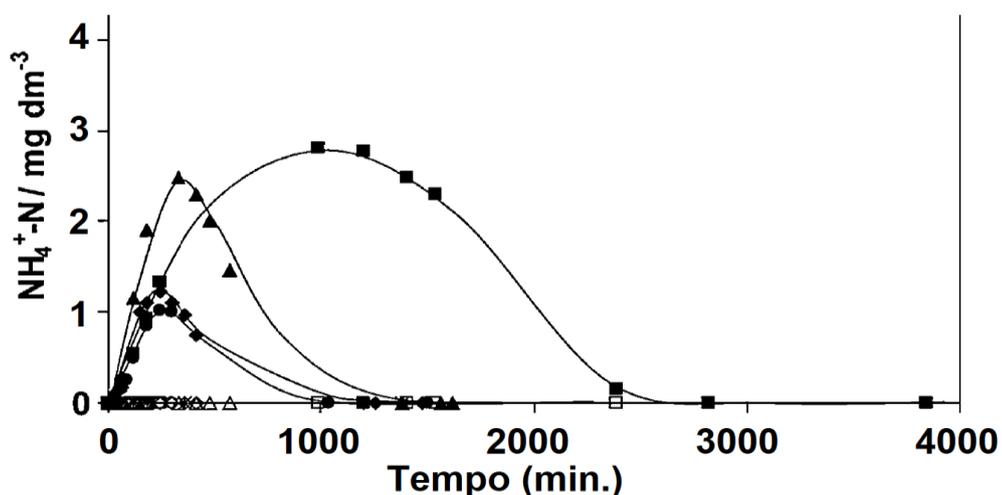
difusão para o volume. A dificuldade é encontrar as condições adequadas para realizar a redução catódica de nitrato e a oxidação anódica dos subprodutos da reação, amônia e nitrito (Feng, 2010).

Os atuais estudos de eletroquímica de remoção dos subprodutos da eletrocoagulação se concentram principalmente na oxidação de amônia e na redução de nitrato separadamente (Song, 2019).

Lacasa (2011) demonstrou as mudanças na concentração do íon amônio, durante os processos de eletrocoagulação com eletrodo de ferro e alumínio. Na **figura 11** observamos que a produção de íons de amônio é nula para eletrocoagulação de ferro, também é nulo no caso de eletrocoagulação com eletrodo de alumínio, quando nenhuma corrente é aplicada (sem eletrocoagulação real) (Lacasa, 2011).

Outro fator importante na eficiência da remoção de nitrato é o Potencial de Redução da Oxidação (ORP). O controle do ORP no meio é muito importante na formação dos intermediários de nitrogênio, como NO_3 , NO_2 e NH_3 . A redução de nitrato precisa de uma condição de redução com um ORP negativo (Hossini, 2014).

Figura 11- Variação da concentração de nitrogênio amoniacal com o tempo durante o processo de eletrocoagulação com ferro (símbolos abertos) e alumínio (símbolos fechados) eletrodos em várias densidades de corrente: (*,×) $0,00 \text{ mA cm}^{-2}$, (\square, \blacksquare) $0,10 \text{ mA cm}^{-2}$, ($\blacktriangle, \triangle$) $1,00 \text{ mA cm}^{-2}$, (\diamond, \blacklozenge) $3,00 \text{ mA cm}^{-2}$, (\bullet, \circ) $5,00 \text{ mA cm}^{-2}$. ($150 \text{ mg NaNO}_3 \text{ dm}^{-3} + 3000 \text{ mg Na}_2\text{SO}_4 \text{ dm}^{-3}$, o pH não foi modificado).

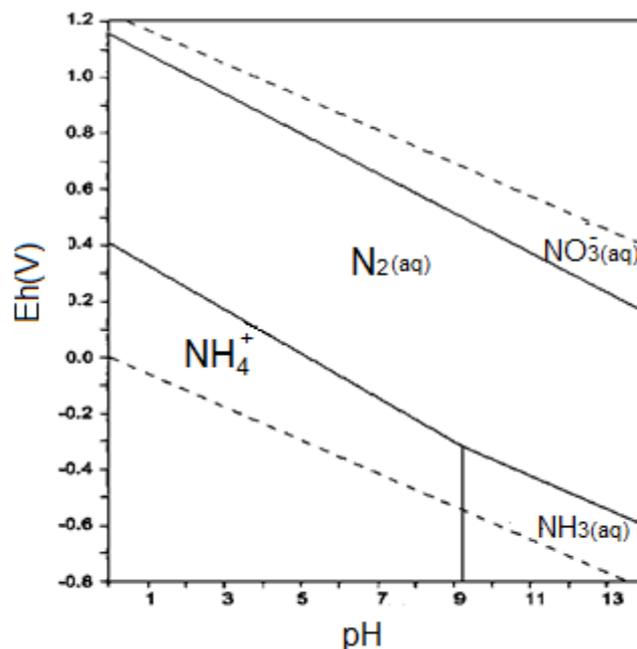


Fonte: LACASA (2011).

2.6.8 Diagrama de Pourbaix para as reações de nitrato, nitrogênio e o íon amônio.

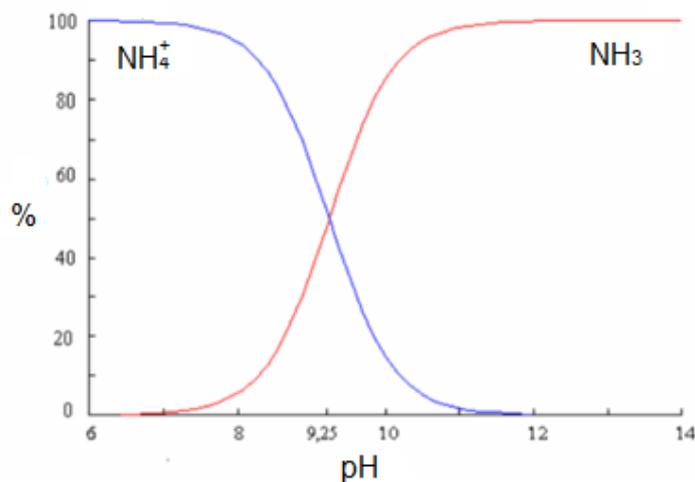
O diagrama de Pourbaix é um gráfico que relaciona o potencial do eletrodo com o pH do meio em um ambiente isotérmico. Esse gráfico é calculado a partir da equação de Nernst. Na **figura 12** é mostrado o Diagrama de Pourbaix para as espécies nitrogenadas a 25°C. De acordo com o Diagrama de Pourbaix (Figura 10) para o nitrato, dependendo do potencial aplicado e do pH da solução, o íon NO_3^- reduz a N_2 , NH_4^+ ou NH_3 . Nessas condições, indicadas pelo diagrama E vs. pH, é mostrada a especiação do íon amônio/amônia em função do pH, em equilíbrio termodinâmico, como mostrado na **Figura 13**.

Figura 12 - Diagrama de Pourbaix para o nitrogênio - H_2O a 25 °C.



Fonte: TAKENO (2005).

Figura 13 - Equilíbrio químico do íon amônio e a amônia.



Fonte: BECKER (2004).

2.7 Planejamento Fatorial

Dentre os métodos utilizados para planejar um experimento se encontra o planejamento fatorial, que é largamente utilizado por ser uma das técnicas mais eficientes na otimização dos fatores que influenciam nos resultados experimentais. É comumente utilizado para triagem ou quando há muitos fatores possíveis a serem analisados. Nesta última abordagem, os efeitos dos fatores isolados (e das interações entre eles) sobre a resposta, podem ser analisados de forma simultânea, tornando esta técnica bastante recomendada para a otimização de experimentos (Peixoto, 2012).

A partir desses experimentos, é possível aplicar testes estatísticos sobre a significância dos efeitos dos fatores, bem como desenvolver modelos matemáticos empíricos que permitam, para o intervalo de experimentação considerado, prever os efeitos de determinadas combinações desses fatores sobre as variáveis de resposta do sistema (Oprime, 2017).

Para executar um planejamento fatorial, devem ser especificados os níveis, que são valores discretos, quantitativos ou qualitativos dos fatores de influência experimental. Os níveis são então variados entre os valores ou qualidades selecionadas. As diferenças dos níveis selecionados, devem ser adequados ao propósito do experimento, serem suficientemente diferentes para reconhecer os efeitos e, por outro lado, evitar a ocultação de efeitos (principalmente não-lineares).

Para realizar o planejamento fatorial, o primeiro passo é a escolha dos fatores e valores (níveis) desses fatores a serem investigados. O planejamento fatorial completo, ensaios com

todas as combinações possíveis dos níveis (geralmente codificados ou normalizados para +1 e -1) dos fatores são realizados aleatoriamente. Para uma quantidade de “N” fatores, o número de experimentos aumenta na proporção de 2^N para dois níveis em cada fator. Por exemplo, para um experimento com 5 fatores a dois níveis cada, seriam necessários apenas 32 (2^5) ensaios, mas quando se passa para 10 fatores, a quantidade de ensaios aumenta para 1024 (2^{10}).

Quando o número de fatores é grande, o uso do planejamento fatorial fracionário se torna mais vantajoso. Nesta técnica, se utiliza um fator de redução que limita o número de ensaios a um valor mais baixo do que no planejamento completo, mas conduz, possivelmente, as mesmas conclusões que seriam obtidas com o número total de ensaios (Montgomery, 2001). Outra abordagem, para número de combinações dos fatores de experimento (grandes tratamentos), onde recursos podem estar disponíveis apenas para uma única execução do experimental, ou seja, o experimento que não possui réplicas, é o tratamento de Daniel (1959). Neste tratamento se verifica quais os efeitos são significativos na análise de experimentos sem réplicas, nas situações em que o modelo está saturado e assim, não há graus de liberdade para estimar a variância do erro. Consequentemente, é proposto um método para estimar uma quantidade semelhante ao erro padrão, chamado de pseudo erro padrão ou PSE (Montgomery, 2001).

Daniel (1959) propôs a utilização dos gráficos de probabilidade normal e half-normal para identificar efeitos possivelmente ativos (efeitos não nulos do ponto de vista estatístico) nos experimentos fatoriais sem réplicas (Montgomery, 2001).

A aplicação eficaz desses gráficos depende do fato das estimativas dos efeitos terem a mesma variância, e os pontos em que temos "efeitos esparsos" são detectados pelo método. Segundo Daniel (1959), esperamos que apenas uma pequena fração dos contrastes sejam ativos dentre todos aqueles envolvidos no estudo. Nestes gráficos, os efeitos cujos pontos estiverem claramente afastados de uma reta imaginária, formada pela nuvem de pontos, serão julgados ativos.

2.8 Cálculo da incerteza

O procedimento para avaliação da incerteza de medição está definido no Guia para a Expressão da Incerteza de Medição (GUM), um documento elaborado pelo Working Group do Joint Committee for Guides in Metrology (JCGM) e disseminado pelas suas organizações membro (MAIA, 2019). O método do GUM para a avaliação da incerteza é ainda universal,

dotando com isso os resultados de medições da propriedade de comparabilidade, que é vital para o estabelecimento do mútuo reconhecimento entre sistemas metrológicos (Maia, 2019).

Existem vários procedimentos para o cálculo da incerteza da medição. Uma sequência simples para se determinar a incerteza de medição de ensaio analítico é (INMETRO, 2019):

- Expressar o mensurando e as grandezas de entrada das quais ele depende;
- Avaliar as incertezas de cada grandeza de entrada (incertezas padrão);
- Calcular os coeficientes de sensibilidade;
- Calcular os componentes de incerteza padrão;
- Calcular o resultado da medição;
- Calcular a Incerteza combinada;
- Calcular o número efetivo de graus de liberdade;
- Determinar o fator de abrangência;
- Calcular a Incerteza expandida;
- Relatar o resultado da medição juntamente com a sua incerteza.

Na maioria dos casos o mensurando Y não é medido diretamente, mas é determinado, a partir de N outras grandezas X_1, X_2, \dots, X_N , por uma relação funcional de f (INMETRO, 2012):

$$Y = f(X_1, X_2, \dots, X_N) \quad (1)$$

As grandezas de entrada X_1, X_2, \dots, X_N , das quais a grandeza de saída Y depende, podem elas mesmas ser consideradas como mensurandos e depender de outras grandezas, incluindo correções e fatores de correção para efeitos sistemáticos, levando, por conseguinte, a uma complicada relação funcional f , que talvez nunca possa ser escrita de modo explícito. Além disso, f pode ser determinada experimentalmente ou existir somente como um algoritmo que terá de ser resolvido numericamente (INMETRO, 2012).

Para determinar a incerteza padrão combinada u_c do mensurando, é utilizado a expressão (2). O método utilizado neste caso é aquele definido pelo GUM (INMETRO, 2012) e pode ser utilizado num grande número de casos (Maia, 2019) quando as grandezas de entrada são independentes:

$$u_c^2 = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 (u_{x_i})^2 \quad (2)$$

Onde:

$\partial f/\partial x_i$ são os coeficientes de sensibilidades da equação do mensurando em função de cada variável x_i ;

u_{x_i} são as incertezas-padrão de x_i ;

Os coeficientes de sensibilidade são as derivadas parciais da função de medição em relação a cada uma das grandezas de entrada (Maia, 2019). A função dos coeficientes de entrada é agrupar as variâncias para obter a incerteza combinada, transformar as incertezas das grandezas de entrada em incerteza padrão com a mesma unidade da grandeza do mensurando e ponderar a contribuição da incerteza padrão no resultado. Para as medições diretas, onde as grandezas de entrada possuem a mesma unidade do mensurando, os coeficientes de sensibilidades são todos iguais a um.

Quando as variáveis de entrada são correlacionadas, isto é, dependente entre si na equação do mensurando, a equação (2) não se aplica, é necessário utilizar a expressão (3), que representa a lei de propagação de incertezas (LPU) que deve ser utilizada para calcular a incerteza combinada.

$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^n \left[\frac{\partial f}{\partial x_i} \right]^2 u^2(x_i) + 2 \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{\partial f}{\partial x_i} \frac{\partial f}{\partial x_j} u(x_i) u(x_j) r(x_i, x_j) \quad (3)$$

Onde temos:

$\partial f/\partial x_i$ - São os coeficientes de sensibilidades da equação do mensurando em função de cada variável x_i ;

$u(x_i)$ - São as incertezas-padrão de x_i ;

$r(x_i, x_j)$ - São os coeficiente de correlação entre as variáveis x_i e x_j ;

$u(x_j)$ - São as incertezas-padrão de x_j .

Quando um mensurando, por exemplo, é uma função do primeiro grau, muito utilizado em química analítica, obtida através da regressão por mínimos quadrados ordinários (MQO), os coeficientes a e b da função (4) são um exemplo da abordagem de grandezas correlacionadas:

$$x = \frac{y - b_0}{b_1} \quad (4)$$

Onde:

x : Concentração (mensurando);

y : Sinal do instrumento medido, absorvância, área do pico cromatográfico, num padrão de concentração conhecida ou numa amostra de concentração não conhecida;

b_0 : Coeficiente linear da curva de calibração;

b_1 : Coeficiente angular da curva de calibração.

Nesse caso, há covariância entre os coeficientes b_0 e b_1 . A aplicação da equação (3) para os mensurandos da regressão linear pode ser vista no **apêndice D**, onde os resultados dos cálculos de incerteza serão aplicados nesse trabalho.

3 OBJETIVO

3.1 Objetivo geral

Otimizar o processo de eletrocoagulação (EC) em água subterrânea, utilizando eletrodos de alumínio, para aumentar a eficiência de remoção do nitrato, bem como reduzir o tempo de operação, consumo de energia e a formação de subprodutos (amônia e nitrito).

3.2 Objetivos específicos

- Avaliação dos parâmetros pH, tipo eletrodo e corrente no processo EC para eliminação de nitrato e seus intermediários em água subterrânea da região do Cariri;
- Análise estatística dos dados experimentais usando o planejamento fatorial para otimizar o processo.
- Aplicação do processo otimizado EC nas águas subterrâneas da região do Cariri.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Todos os reagentes utilizados nos experimentos foram de grau analítico (PA ou ACS).

Para preparação das curvas de calibração foi utilizado padrão de nitrato de potássio, marca Qhemis, preparado, conforme o método APHA-4500 NO₃ B utilizado na determinação de nitrato (APHA, 2017). Para a metodologia de determinação de nitrato método APHA-4500 NO₃ B, foi utilizado ácido clorídrico PA da Vetec e na preparação da solução de HCl 1M.

Para o planejamento fatorial foi utilizado cloreto de sódio da marca Dinâmica. Para os ensaios de determinação do cloro residual livre, foi utilizado reagentes em sachê de sulfato de N,N-Dietil-1,4-Fenilenodiaminada – DPD da marca Hach.

Para determinação de amônia por eletrodo íon seletivo (EIS), foi utilizado a solução de ajuste iônico ISA 2, marca Orion. Os padrões de amônia foram preparados com uma solução estoque de 1000 mg de N-NH₃/L da marca Orion.

As soluções dos ensaios, as diluições dos padrões e as fases móveis da cromatografia de íons foram preparadas com água purificada do sistema Milli-Q®.

4.1 Amostragem

Foi realizada a coleta da amostra de água de poço, conforme descrito no Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras: Água, Sedimento, Comunidades Aquáticas e Efluentes Líquidos (Brandão, 2011). A água do poço foi bombeada por tempo suficiente para eliminar a água estagnada na tubulação. A coleta foi realizada em uma torneira próxima da saída do poço ou na entrada do reservatório (Brandão, 2011).

Foi coletado 5 litros de amostra para os testes iniciais no poço tubular em Fortaleza – CE, figura 9. Depois foram coletados do poço tubular de Juazeiro do Norte, em dois recipientes de plástico de 50 litros, um volume de 90 litros de amostra para os ensaios experimentais.

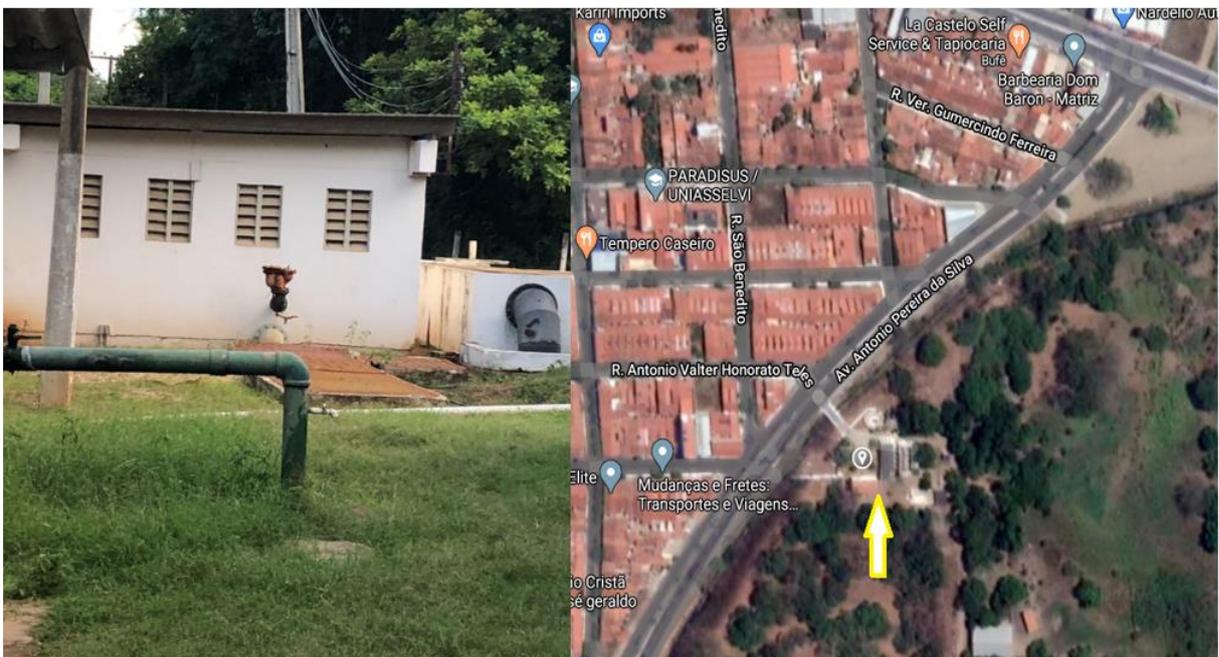
Foram realizadas duas novas coletas do poço PT02 de Juazeiro do Norte para complementar o estudo de remoção de nitrato. As características físico-químicas e microbiológicas da amostra da água do PT02 se encontram no **apêndice B**.

Figura 14- Ponto de coleta 1 no poço tubular em Fortaleza.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 15- Ponto de coleta 2 no poço tubular de Juazeiro do Norte.



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2 Instrumentação

4.2.1 Medidor de pH e ORP

Os ensaios de pH e de Potencial de Oxidação e Redução (ORP) foram determinados pelo método potenciométrico, utilizando um equipamento da marca HANNA modelo HI 2221.

4.2.2 Medidor de Condutividade

O ensaio de condutividade foi realizado com um condutivímetro da marca HANNA modelo Edge EC.

4.2.3 Determinação de nitrato por cromatografia de íons

Os ensaios cromatográficos foram realizados no Laboratório de Águas (LANAGUA) instalado na UFC, em um cromatógrafo de íons, marca Dionex, modelo ICS 3000, com coluna analítica coluna Ion Pack AS 18 (250 mm x 4 mm diâmetro interno, tamanho da partícula de 7,5 µm, detector de condutividade e supressora de ionização ASRS II. O volume de injeção foi de 25 µL e eluição por gradiente. O fluxo da bomba foi de 1 mL/min, a corrente da supressora foi 109 mA.

Para a determinação de amônia empregou-se cromatógrafo de íons, modelo ICS5000, marca DIONEX, com detector de condutividade modelo CD25 com gerador de eluente. As análises de ânions foram realizadas com colunas analíticas IonPAC AS19, 4x250 mm e de guarda IonPAC AG19, 4X50 mm, supressora auto-regenerativa ASRS300 4 mm. As análises de cátions foram realizadas com colunas analíticas IonPAC CS12, 4x250 mm e de guarda IonPAC CG12, 4X50 mm, supressora auto-regenerativa CSRS300 4mm as amostras de água foram diluídas e filtradas em membrana 0,45 µm. A temperatura da coluna foi de 30 °C. Modo de injeção fase móvel de hidróxido de potássio (KOH) conforme, gradiente mostrado na tabela 1.

Tabela 1 - Gradiente de eluição utilizado na determinação do nitrato

Tempo (min.)	Concentração da fase móvel de KOH
6,2 a 8,2	10 mmol/L
8,2 a 12,5	22 mmol/L
12,5 a 13,5	44 mmol/L
13,5 a 17,1	10 mmol/L

O limite de quantificação é de 0,01 mg de N-NO₃⁻/L, a faixa de trabalho foi de 0,01 a 20 mg de N-NO₃⁻/L.

4.2.4 Determinação de nitrato por espectrofotometria UV-Vis

A determinação ultravioleta do nitrato, método APHA- 4500-NO₃ B (APHA, 2017) foi escolhida por ser altamente sensível e possui boa seletividade. Outro fator é a disponibilidade de espectrofotômetro UV na maioria dos laboratórios. O íon nitrato possui dois picos de absorção no ultravioleta, a 203 nm, absorvidade molar $1 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, e outro a 300 nm, absorvidade molar de $7,5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. No método, a leitura é realizado a 220 nm, absorvidade molar de $3,82 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, pois em 203 nm, as contribuições dos interferentes são significativas. As amostras foram analisadas em espectrofotômetro Hach DR6000, utilizando-se cubeta de quartzo de caminho ótico de 1 cm, no comprimento de onda de 220 nm, método APHA-4500-NO₃ B.

4.3 Materiais

4.3.1 Caracterização dos eletrodos

O alumínio foi o metal utilizado como eletrodo no sistema eletrolítico. Esse metal caracteriza-se por possuir uma boa resistência à corrosão em meio ácido e ao ataque químico.

A escolha do alumínio foi devido a sua ampla utilização em diversos setores. Esse metal também será utilizado em processo eletrolítico como eletrodo. Seu revestimento superficial é uma alternativa tendo como objetivo a diminuição da passivação dos eletrodos durante o processo. Nas tabelas 2 e 3 mostram a composição dos eletrodos utilizados nos experimentos.

Tabela 2 - Composição química do metal alumínio utilizado no trabalho.

Composição química do eletrodo de alumínio (%)					
Al	Si	Cl	Mn	Fe	Cu
97,66	0,94	0,32	0,24	0,60	0,07

Fonte: OLIVEIRA (2018).

Tabela 3 - Percentual da composição química do aço inoxidável 304

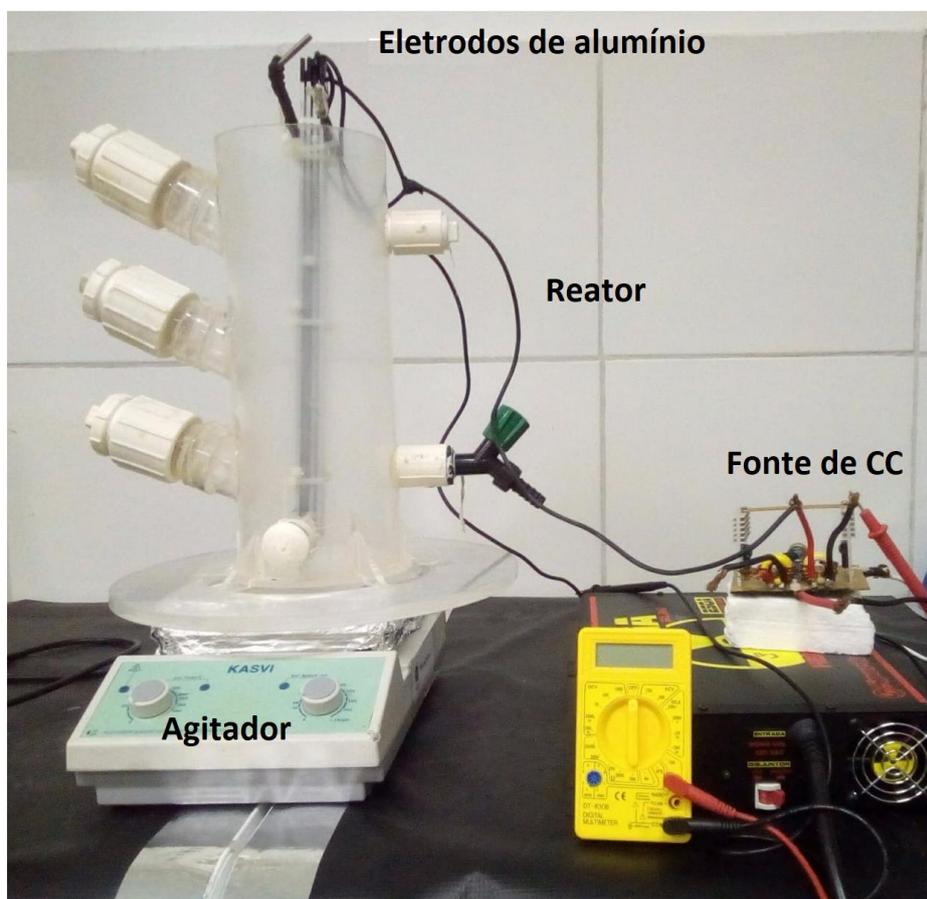
Composição química do eletrodo aço inoxidável 304 (%)							
C	Mn	Si	P	Fe	Ni	Cr	S
0,08	2,00	1,00	0,045	70,84	8,00	18,00	0,03

Fonte: ALEXANDRE (2015).

4.3.2 Reator EC de bancada

Todos os ensaios foram realizados em um reator equipado com agitação magnética, quatro eletrodos de alumínio, conforme **figura 16**. O circuito foi ligado a uma fonte de tensão marca Usina 12V que forneceu a diferença de potencial ao sistema. Nos experimentos foi colocado um circuito para gerar corrente pulsada, colocou-se 4,00 L água do poço com 10 mg de $N-NO_3^-/L$. A amostra foi colocada sob agitação a 400 rpm e fez-se passar Quatro eletrodos de alumínio ligados em paralelo, monopolar tensão de 13 V e tempo no reator de 20 min a 60 min.;

Figura 16 - Célula de eletrocoagulação para remoção de nitrato utilizada no ensaio.



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.4 Análise estatística da curva de calibração

A preparação da curva de calibração foi partindo da solução de trabalho de nitrato de concentração 100mg de $\text{N-NO}_3^-/\text{L}$. Produziu-se 500mL da solução intermediária de 10 mg de $\text{N-NO}_3^-/\text{L}$. A transmitância máxima (branco) foi obtida com solução de água reagente tipo I.

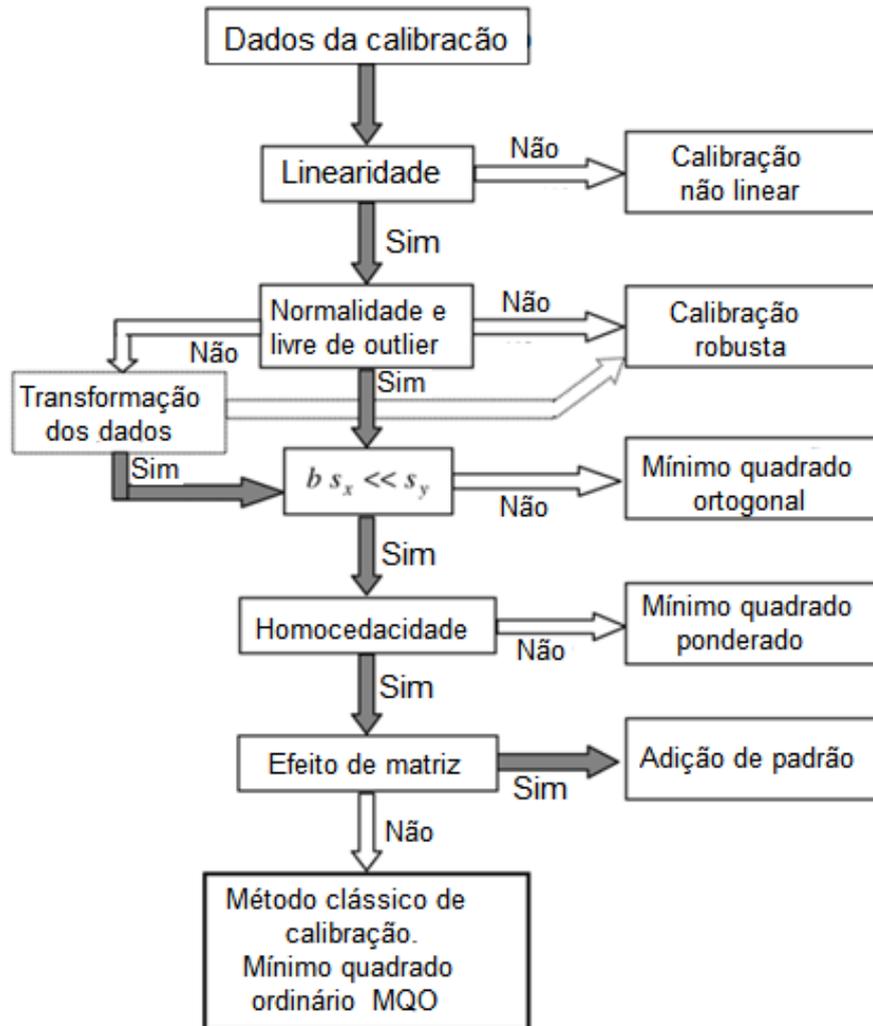
A curva de calibração para o ensaio espectrofotométrico à 220 nm de nitrato, método APHA-4500-NO₃ B, foi construída a partir da solução intermediária de 10,0 mg L⁻¹ de N-NO_3^- . Os padrões da curva foram preparados em cinco níveis de concentração de 1,00; 3,00; 5,00; 6,00 e 7,00 mg L⁻¹ de N-NO_3^- . As leituras dos padrões foram em duplicata e selecionadas aleatoriamente em condições de execução para o método.

Uma avaliação completa da linearidade requer uma série de testes estatísticos, como análise da variância dos resíduos ou teste de Hartley, para avaliar a homogeneidade das variações no sinal analítico, teste de ajuste do modelo de calibração usando o método dos

mínimos quadrados ordinários (MQO) ou mínimos quadrados ponderados (MQP) (Martins, 2018).

As avaliações dos pontos gerados pelas leituras dos padrões, foram realizadas conforme o fluxograma da **Figura 17**, proposta por Danzer (2007).

Figura 17 - Sequência de avaliação dos dados da curva de calibração por MQO



Fonte: Danzer (2007, com adaptações).

A estimativa da curva de calibração pelo método dos mínimos quadrados ordinários (MQO) só pode ser aplicada se os valores medidos forem independentes e seguirem uma distribuição normal, livre de outliers e variâncias significativamente iguais, caracterizados por erros homocedásticos. Além disso, o erro dos valores na quantidade analítica eixo-x (mensurando), deve ser insignificante comparado com os erros dos valores medidos eixo-y (sinal) (Danzer, 2007). Quando temos efeitos de matriz e não estão disponíveis materiais de

referências certificados adequados, a calibração pode ser realizada na própria matriz da amostra por meio de adição padrão. Na prática analítica, a calibração linear por mínimos quadrados ordinários (MQO) é o mais utilizado, entretanto deve ser realizada a avaliação dos dados antes da aplicação da curva na rotina analítica (Danzer, 2007).

4.5 Planejamento fatorial

No presente estudo, o método central de desenho composto (CCD) do RSM, comumente utilizado por outros pesquisadores, (Behbahani; Moghaddam; Arami, 2011; Emamjomeh; Jamali; Moradnia, 2017; Karimifard; Alavi Moghaddam, 2018; Nazlabadi; Alavi Moghaddam; Karamati-Niaragh, 2019) foi selecionado para projetar os experimentos, bem como para gerar um modelo quadrático do processo CEC. Neste método, números mínimos de experimentos são alcançados e a interação entre parâmetros também é analisada. No estudo da superfície de resposta (RSM), procede-se em fixar um valor de uma variável independente, isto é, a melhor condições para verificar o comportamentos das interações das demais variáveis, se confronta os valores das outras variáveis independentes para a determinação da região ótima, na qual se encontra os valores máximos ou mínimos, dependendo do objetivo experimental, da variável resposta (Alexandre, 2015).

Dezesseis experimentos foram projetados utilizando os parâmetros, velocidade de agitação (rpm); distância entre os eletrodos (mm); concentração de cloreto de sódio (mgL^{-1}) e frequência da corrente pulsada (Hz) para avaliar os efeitos combinados desses fatores, bem como apresentar um modelo matemático. Estes experimentos consistem em 16 experimentos fatoriais, 8 experimentos axiais no eixo a uma distância de $\pm \alpha$ do centro e 7 réplicas no ponto central.

Foram utilizados quatro eletrodos de alumínio para o planejamento fatorial 2^4 com o objetivo de verificar as melhores condições de remoção do nitrato. Os 16 ensaios foram realizados em batelada com o volume de amostra de 4 litros em cada ensaio. A concentração inicial de nitrato do poço do Parque do Cocó foi de 10 mg de $\text{N-NO}_3^-/\text{L}$. Os quatro eletrodos de alumínio ligados em paralelo, monopolar com tensão de 13V e tempo no reator de 20 min. Foi selecionado o método APHA-4500- NO_3 B técnica UV a 220 nm para avaliar as respostas de remoção de nitrato.

A decisão de incluir um eletrólito de suporte, cloreto de sódio, foi para aumentar a condutividade da matriz. Embora os íons de nitrato possam servir como eletrólito na transferência de elétrons durante o ensaio eletroquímico, porém a adição de cloreto de sódio

poderá reduzir o tempo de ensaio, devido a diminuição da resistência interna do eletrólito. A definição das respostas das variáveis do planejamento, não foi realizado em duplicata, devido à grande quantidade de ensaio, entretanto foi utilizado o método proposto por Daniel (1959) para estimar o erro experimental e realizar os tratamentos dos resultados.

A **tabela 4** temos os fatores escolhidos e os níveis do tratamento experimental. Os dados de corrente e tensão do planejamento fatorial são mostrados no anexo 2.

Tabela 4 - Planejamento fatorial 24 para redução de nitrato

Experimento	Condições				Data
	Agitação (rpm)	Espaçamento em (mm)	Concentração NaCl (g/L)	Frequência (Hz)	
1	400	4	0,25	125	19/jul
2	400	4	0,25	33	19/jul
3	400	4	0,00	33	19/jul
4	400	2	0,00	33	12/jul
5	200	4	0,25	33	19/jul
6	200	2	0,25	33	16/jul
7	200	4	0,00	33	19/jul
8	200	4	0,00	125	19/jul
9	200	4	0,25	125	19/jul
10	200	2	0,25	125	16/jul
11	200	2	0,00	125	12/jul
12	200	2	0,00	33	12/jul
13	400	2	0,00	125	12/jul
14	400	4	0,00	125	19/jul
15	400	2	0,25	125	16/jul
16	400	2	0,25	33	16/jul

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Análise estatística da curva de calibração

Foi realizado um estudo da avaliação do modelo matemático da curva de calibração (ou analítica) para a determinação de nitrato por espectrofotometria UV-Vis para verificar se o modelo descreve adequadamente a relação entre as duas variáveis, concentração x absorvância (REICHENBÄCHER, 2005). Embora frequentemente é utilizado o coeficiente de correlação linear “r” para verificar se o modelo é adequado, mas estatisticamente esse não é o critério adequado para verificar a linearidade. Como no experimento as medições foram feitas em duplicatas, podemos utilizar a ANOVA (Analysis of Variance) para verificar se o modelo escolhido é adequado (REICHENBÄCHER, 2005).

Os resultados das leituras de absorvância são apresentados na **tabela 5**. Foram realizadas medidas em triplicatas em cada nível de concentração para obtenção da curva analítica.

Tabela 5 - Dados da curva de calibração do nitrato

Concentração de nitrato mg de N-NO ₃ ⁻ /L (x)	Absorvância média, 220 nm (y)	Desvio Padrão, DP	Equação Coeficiente de correlação linear (r)
1,00	0,252	0,001	
3,00	0,737	0,004	
5,00	1,205	0,001	y = 0,235 x + 0,015
6,00	1,437	0,006	r = 0,9997
7,00	1,636	0,021	

Na **tabela 5** observamos que linearidade da curva de calibração é aceitável (na faixa de concentração estudada), uma vez que o coeficiente de correlação linear é 0,9997, sendo que o mínimo aceitável pelo método APHA- 4500-NO₃ B é de 0,9950.

Foi realizado o teste estatístico para avaliar a hipótese da normalidade dos resíduos dos dados de medição da curva analítica. O teste utilizado foi de Shapiro-Wilks que pode ser aplicado em conjuntos de dados com tamanhos que variam de 3 a 50. A equação de Shapiro-Wilks , W_{calc} , é mostrada a seguir (Lucato, 2007):

$$W_{\text{calc}} = \frac{\{\sum_{i=1}^{n/2} (Y_{(n-i+1)} - Y_i) A_{(n-i+1)}\}}{\sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y})^2} \text{ para "n" par ou} \quad (5)$$

$$W_{\text{calc}} = \frac{\{\sum_{i=1}^{(n-1)/2} (Y_{(n-i+1)} - Y_i) A_{(n-i+1)}\}}{\sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y})^2} \text{ para "n" impar.} \quad (6)$$

Onde:

$i = 1, 2, \dots, n$ é o tamanho da amostra

Y_i = Valor do resíduo dos dados da curva em análise, ordenado do menor para o maior valor;

\bar{Y} = Valor médio;

A_i = Coeficiente calculado por Shapiro e Wilks.

A condição para que o conjunto de dados seja uma distribuição normal é de que $W_{\text{calculado}} \geq W_{\text{crítico}}$. O valor do $W_{\text{crítico}}$ é um dado estatístico tabelado (pontos percentuais dos ensaios W). Os dados para verificar se os resíduos da curva de calibração seguem uma distribuição normal, são mostrados na **tabela 6**.

Tabela 6 - Teste de Shapiro-Wilk para os dados da curva

i	n-i+1	An-i+1	X(i)	X(n-i+1)	(An-i+1)(X(n-i+1)-X(i))
X_01	X_13	0,53590	-0,03955	0,03345	0,03912
X_02	X_12	0,33250	-0,01657	0,01394	0,01015
X_03	X_11	0,24120	-0,01106	0,01240	0,00566
X_04	X_10	0,17070	-0,01055	0,01143	0,00375
X_05	X_09	0,10990	-0,00863	0,01043	0,00209
X_06	X_08	0,05390	-0,00763	0,00740	0,00081
X_07	X_07	0,00000	0,00494	0,00494	0,00000

Foi encontrado para o valor de $W_{\text{calc}} = 0,95029$, o valor do W_{crit} para 13 dados e um nível de significância de 95% é 0,8660. Logo podemos afirmar que os resíduos da curva de calibração provêm de uma distribuição normal.

O teste ANOVA de falta de ajuste da curva de calibração, é um teste unilateral realizado comparando a razão:

$$F_{\text{exp}} = \frac{s_{FA}^2}{s_{EP}^2} \quad (7)$$

O s_{FA}^2 representa a variância associado a falta de ajuste, enquanto s_{EP}^2 descreve a variância associado ao erro puro da medição (REICHENBÄCHER, 2005). O valor de F tabelado (F_{tab}) é obtido para o nível de confiança de 95%, 3 e 8 graus de liberdade. Se o $F_{exp} < F_{tab}$, conclui-se que o modelo é adequado.

Os resultados do teste da ANOVA para avaliar se o modelo é adequado são mostrados na **tabela 7**.

Tabela 7 - Verificação do modelo da curva de calibração

Anova	Modelo	Resíduos	Falta de ajuste	Erro puro	Soma dos QT
Soma	2,85736	0,00561	0,00321	0,00241	2,86298
GL	1,0	11,0	3,0	8,0	12,0
MQ	2,85736	0,00051	0,00107	0,00030	0,23858
F_{exp}	3,55289	GL1	GL2		
$F_{tab}(95\%)$	4,06618	3	8		

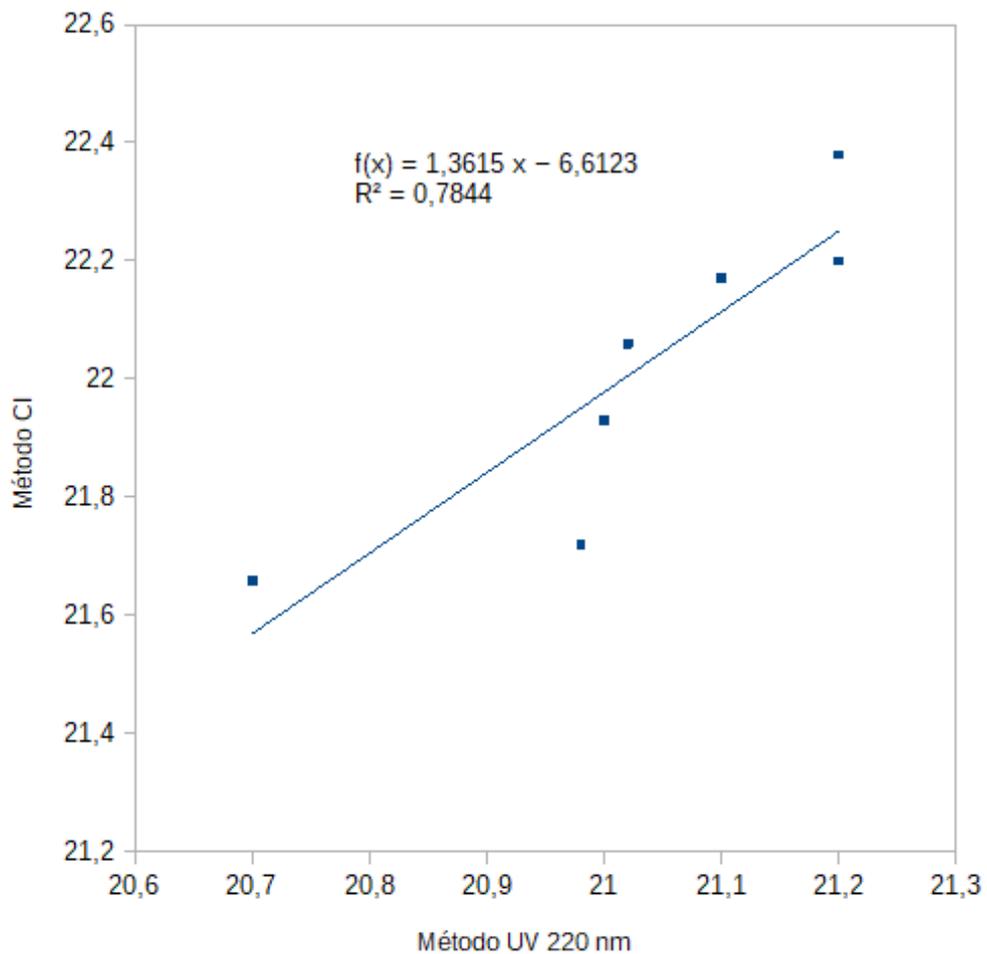
Podemos observar que com o valor de F_{exp} de 3,552 é menor que o valor de F_{tab} de 4,066 para o grau de confiança de 95% e graus de liberdade de 3 para a variância de falta de ajuste e 8 para a variância do erro puro. Portanto, o modelo da curva de calibração utilizado no método UV 220 nm, APHA- 4500-NO₃ B (APHA, 2017) é adequado para a curva de calibração de medição da concentração do íon nitrato.

5.2 Comparação entre os métodos cromatográfico e espectrofotométrico

Foi realizada uma comparação estatística entre o método APHA- 4500-NO₃ B (UV-Vis) e o método por cromatografia de íons (CI) para determinação de nitrato. Para isso foi preparado um volume de solução de 500 mL de padrão 20 mg de N-NO₃⁻/L. Foram obtidas 7 (sete) leituras no método cromatográfico e 7 (sete) leituras no método UV-Vis (APHA- 4500-NO₃ B). O método da curva de nitrato utilizado no cromatógrafo de íons modelo ICS 3000 (Dionex) do laboratório Lanágua o volume de injeção foi de 25 µL, fluxo de bomba de 1 mL/min, corrente da supressora de 109 mA, tipo de supressora ASRS – 4 mm, tempo de corrida foi de 17,1 min, temperatura coluna de 30 °C. A coluna utilizada foi IonPack AS18 (4x250 mm).

Este estudo de comparação estatística de métodos tem como objetivo comparar a precisão e exatidão dos métodos. Para isso foi considerado o método UV como referência, devido à sua simplicidade e rapidez para justificar o uso no planejamento fatorial. Foram realizadas sete leituras em cada método. A **figura 18** mostra o gráfico dos resultados das medidas.

Figura 18 - Gráfico de correlação entre os métodos de ensaio de nitrato.



Fonte: Elaborado pelo autor.

As duas variâncias observadas nos métodos de determinação de nitrato por UV 220 nm e o cromatográfico foram de 0,029 e 0,069. As médias dos dois métodos foram, respectivamente de 21,03 mg de $\text{N-NO}_3\text{-L}^{-1}$ e 22,02 mg de $\text{N-NO}_3\text{-L}^{-1}$. Um teste F bicaudal das seguintes hipóteses nulas e alternativas foi realizada:

$$H_0: s_A^2 = s_B^2 \quad (8)$$

$$H_A: s_A^2 \neq s_B^2 \quad (9)$$

A estatística do teste é

$$F_{exp} = \frac{s_A^2}{s_B^2} \rightarrow F_{exp} = \frac{0,069}{0,029} \rightarrow F_{exp} = 2,636 \quad (10)$$

Como o F_{exp} de 2,636 é menor que o valor crítico de 4,284 para F_{crit} com um nível de confiança de 95% para 6 e 6 graus de liberdade, a hipótese nula é aceita, isto é, as variações são significativamente iguais, os dois métodos possuem a mesma precisão (Skoog, 2012). Como resultado, um desvio padrão combinado pode ser calculado (Harvey, 2000).

O teste t pareado é considerado o mais adequado para a comparação entre dois métodos (Nascimento, 1998). Este teste aplica-se às médias dos valores obtidos, analisando pares de dados. O desvio padrão agora é o desvio padrão da diferença nas médias. A hipótese nula é $H_0: X_a = X_b$, em que X_a e X_b são as médias das 7 medidas de cada método. O valor do teste estatístico é (Harvey, 2000):

$$t_{exp} = \frac{|X_a - X_b|}{s \sqrt{\left(\frac{1}{n_a}\right) + \left(\frac{1}{n_b}\right)}} \quad (11)$$

Onde temos:

$$s = \sqrt{\frac{(n_a - 1)s_a^2 + (n_b - 1)s_b^2}{n_a + n_b - 2}} \quad (12)$$

Em que s é o desvio padrão combinado, n_a e n_b são os números de medidas realizadas nos métodos avaliados. Se o valor t encontrado for maior que o tabulado (t_b) então considera-se que existe uma diferença significativa entre os valores médios das amostras utilizando os dois métodos (Skoog, 2012; Harvey, 2000).

Como um desvio padrão combinado pôde ser calculado, pois o teste F demonstrou que não existe diferença significativa entre as variâncias dos métodos, a estatística do teste, t_{exp} , é calculado usando a **equação 11** e os graus de liberdade (GL) é igual à $n_a + n_b - 2$, isto é, **GL = 12**.

O valor crítico para t com um nível de confiança de 95% para 12 graus de liberdade é 2,179. O valor calculado, para as médias do método cromatográfico e UV 220 nm de 22,02 e 21,03 mg de $N-NO_3 \cdot L^{-1}$ respectivamente e desvio padrão combinado de 0,2214, foi de $t_{exp} = 8,367$, maior que t_{crit} , logo rejeitamos a hipótese nula, e aceitamos a alternativa hipótese, de que

os valores médios para o ensaio de nitrato pelo método cromatográfico e o método APHA-4500-NO₃ B (APHA, 2017) UV 220 nm são significativamente diferentes no nível de significância escolhido. Entretanto podemos observar um erro sistemático no método de cromatografia de íons, pois o padrão preparado foi de 20mg de N-NO₃·L⁻¹. E o valor médio das medições no cromatógrafo de íons foi de 22,02 mg de N-NO₃·L⁻¹.

5.3 Análise da incerteza associado à curva de calibração

Foi elaborada uma planilha de cálculo da incerteza da medição para o ensaio de determinação de nitrato, método APHA- 4500-NO₃ B (APHA, 2017). Foi utilizado o método GUM 2008, (INMETRO, 2012) para curva de calibração, considerando as contribuições do coeficiente linear e angular da curva de calibração; as contribuições das vidrarias volumétricas utilizados na diluição das amostras, isto é, incerteza do balão volumétrico de 50 mL e da pipeta volumétrica de 10 mL utilizado na diluição.

Para o cálculo da incerteza associado aos coeficientes **a** e **b** da curva de calibração, foi utilizado a seguinte relação:

$$u_{ab} = \sqrt{z_1^2 S_a^2 + z_2^2 S_b^2 + 2 z_1 z_2 S_a S_b r_{a,b}} \quad (13)$$

Onde temos:

S_a = incerteza associado ao coeficiente de correlação linear;

S_b = incerteza associado ao coeficiente de correlação angular;

Z₁ é coeficiente de sensibilidade de S_a;

$$Z_1 = 1 / b \quad (14)$$

Z₂ é coeficiente de sensibilidade de S_b

$$Z_2 = - \frac{y-a}{b^2} \quad (15)$$

A incerteza combinada considerando o efeito da diluição das amostras é determinado pela relação:

$$u_c = \sqrt{c_1^2 u_p^2 + c_2^2 u_b^2 + c_3^2 u_{ab}^2} \quad (16)$$

Onde c_1 , c_2 e c_3 são respectivamente os coeficientes de sensibilidade da incerteza padrão da pipeta volumétrica de 5 mL (u_p); balão volumétrico de 50 mL (u_b) e da curva de calibração (u_{ab}). Para o cálculo dos coeficientes de sensibilidades foi utilizado a relação da diluição abaixo:

$$C = \frac{c_c V_b}{V_p} \quad (17)$$

Onde C é a concentração final de nitrato, V_b é o volume do balão volumétrico de 50 mL, V_p é o volume da pipeta volumétrica de 5 mL e C_c é a concentração de nitrato obtido na curva de calibração. Temos os seguintes coeficientes de sensibilidades:

$$c_1 = \frac{\partial C}{\partial C_c} \rightarrow c_1 = \frac{V_b}{V_p} \quad (18)$$

$$c_2 = \frac{\partial C}{\partial V_b} \rightarrow c_2 = \frac{C_c}{V_p} \quad (19)$$

$$c_3 = \frac{\partial C}{\partial V_p} \rightarrow c_3 = -\frac{C_c V_b}{V_p^2} \quad (20)$$

O fator de abrangência utilizado para cálculo da incerteza expandida U para os experimentos de nitrato, foi igual a $k = 2,00$, para um grau de liberdade infinito e com 95% de confiança.

Os cálculos da incerteza de medição são mostrados no **apêndice D**.

5.4 Planejamento fatorial para otimização das condições operacionais de EC – Algoritmo de Yates.

Foi utilizado o algoritmo de Yates (1937) para calcular os efeitos médios do planejamento fatorial (Krishnaiah, 2012).

A análise de variância (ANOVA) desenvolvida por Fisher (1935) como um procedimento estatístico para investigar as influências (efeitos) de fatores em uma quantidade

alvo y, de acordo com um modelo linear que se aplica no experimento (Danzon, 2007) foi utilizado para avaliar a influência dos efeitos na remoção de nitrato.

Os resultados dos experimentos conduzidos, correspondentes ao planejamento fatorial 2^4 para eficiência de remoção de nitrato (%), são apresentados na **Tabela 2**. Pela análise do gráfico da **figura 19** podemos observar que qualquer efeito estudado, encontra-se dentro da curva de probabilidade, isto é, nenhum efeito produziu uma variação significativa no experimento. Utilizamos análise de variância ANOVA, desenvolvida por Fisher (1935) como um procedimento estatístico para investigar as influências (efeitos) dos fatores. Para isso desprezamos o **efeito A**, associado a agitação do sistema, e avaliamos os demais efeitos (KRISHNAIAH, 2012). Na **tabela 8** mostra os resultados do tratamento. Podemos observar que os três fatores são concentração de cloreto de sódio, frequência do pulso elétrico e o espaçamento dos eletrodos, neste ensaio não se alteraram, significativamente, os resultados de remoção do nitrato. Confirmando, a observação inicial, apresentado na figura 19, que os efeitos não influenciam significativamente o experimento.

Tabela 8 - Efeito médios do planejamento fatorial 24

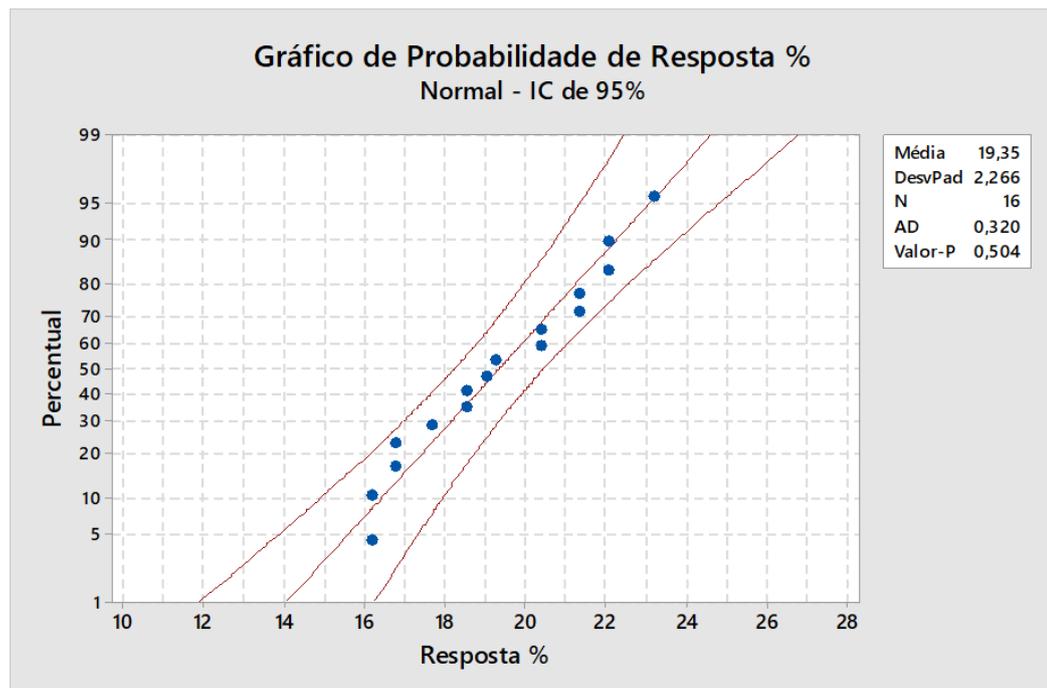
Exp	Seq	Agitação	Distância	Concentração (NaCl)	Frequência	% Remoção
		A	B	C	D	
1	12°	-24,18%	-24,18%	-24,18%	-24,18%	24,18%
2	9°	23,17%	-23,17%	-23,17%	-23,17	23,17%
3	6°	-21,34%	21,34%	-21,34%	-21,34%	21,34%
4	3°	20,38%	20,38%	-20,38%	-20,38%	20,38%
5	14°	-19,02%	-19,02%	19,02%	-19,02%	19,02%
6	16°	22,43%	-22,43%	22,43%	-22,43%	22,43%
7	5°	-18,54%	18,54%	18,54%	-18,54%	18,54%
8	2°	16,18%	16,18%	16,18%	-16,18%	16,18%
9	11°	-23,74%	-23,74%	-23,74%	23,74%	23,74%
10	13°	26,02%	-26,02%	-26,02%	26,02%	26,02%
11	7°	-22,04%	22,04%	-22,04%	22,04%	22,04%
12	4°	19,24%	19,24%	-19,24%	19,24%	19,24%
13	10°	-25,36%	-25,36%	25,36%	25,36%	25,36%
14	15°	21,99%	-21,99%	21,99%	21,99%	21,99%
15	8°	-17,66%	17,66%	17,66%	17,66%	17,66%
16	1°	16,75%	16,75%	16,75%	16,75%	16,75%
Efeito Médios		-0,72%	-4,22%	-2,77%	0,95%	

A estatística F, foi utilizada para testar o efeito do conjunto dos fatores independentes sobre a resposta experimental, ou seja, serviu para verificar se, pelo menos, um dos fatores experimentais explica a variação do Y, isto é, da resposta experimental.

Tabela 9 - Soma dos quadrados dos Efeito do planejamento fatorial 2^4

Fonte de variação	Soma dos quadrados
Agitação – A em (rpm)	0,02%
Espaçamento entre os eletrodos – B (mm)	0,71%
Concentração de NaCl – C (g/L)	0,31%
Frequencia – D (Hz)	0,04%
AB	0,04%
AC	0,00%
AD	0,01%
BC	0,02%
BD	0,05%
CD	0,00%
ABC	0,00%
ABD	0,01%
BCD	0,01%
ACD	0,03%
ABCD	0,11%
Erro	50,30%
Total	51,66%

Figura 19 - Gráfico de probabilidade de resposta %



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 10 - Soma dos quadrados dos efeitos do planejamento fatorial 2⁴

Fontes de avaliação	Somas do Quadrado	GL	Quadrado médios	Fo	Prob>Fo
Espaçamento entre os eletrodos - B (mm)	0,71	1	0,71%	0,113	0,74
Concentração de NaCl – C (g/L)	0,31	1	0,31%	0,049	0,83
Frequencia – D (Hz)	0,04	1	0,04%	0,006	0,94
BC	0,02	1	0,02%	0,003	0,96
BD	0,05	1	0,05%	0,008	0,93
CD	0,00	1	0,00%	0,000	0,99
BCD	0,01	1	0,01%	0,001	0,97
Erro	50,30	8	6,29%		
Total	51,66	15	3,44%		
Modelo	1,36	7	0,19%	0,31	0,86

Desse modo, foi observado que a hipótese nula (H_0) nenhum dos fatores afetam a redução do nitrato na amostra foi aceita. A hipótese alternativa (H_1) que assegura, pelo menos um dos fatores ou interações influenciará a remoção do nitrato na amostra, dentro dos graus de liberdade exigidos e dado um grau de significância foi rejeitada. Estabelecemos um grau de significância de 0,05 para o ensaio. Podemos observar na **tabela 10** que os fatores e as interações não foram significativos no ensaio. Podemos concluir que para as fontes de variação utilizadas no planejamento fatorial, dentro dos níveis estudados o processo é robusto, isto é, não sofre variação significativa de eficiência na remoção de nitrato se os parâmetros estudados alterarem dentro dos níveis estudados.

5.5 Metodologia de Superfície de Resposta (RSM)

Metodologia de Superfície de Resposta (RSM) é um método matemático e estatístico para modelagem e determinar as equações do modelo entre os fatores avaliados e a resposta experimental. Além disso, esse método é utilizado para melhorar e otimizar os experimentos.

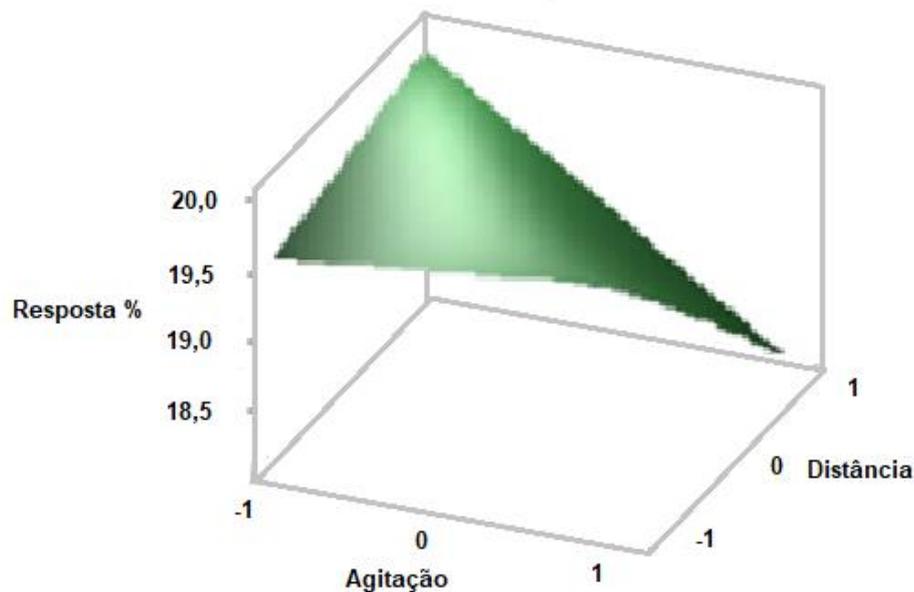
Encontramos uma função polinomial adequada entre as respostas e um conjunto de variáveis, fatores experimentais. O software Minitab 18 foi utilizado para ajustar o modelo com

os resultados obtidos nos experimentos. Levando em consideração os 16 experimentos e suas respectivas respostas, chega-se à seguinte formulação da função de resposta para remoção de nitrato:

$$\begin{aligned}
 \%Resposta = & 19,35 - 0,3844 \text{ Agitação} - 0,3306 \text{ Distância} - 0,7131 \text{ C(NaCl)} \\
 & + 0,6031 \text{ Frequência} \\
 & - 0,4944 \text{ Agitação*Distância} + 0,8281 \text{ Agitação*C(NaCl)} - \\
 & 0,4781 \text{ Agitação*Frequência} \\
 & - 1,021 \text{ Distância*C(NaCl)} - 0,6969 \text{ Distância*Frequência} \\
 & - 0,2044 \text{ C(NaCl)*Frequência} - 0,7669 \text{ Agitação*Distância*C(NaCl)} \\
 & + 0,4294 \text{ Agitação*Distância*Frequência} \\
 & + 0,04687 \text{ Agitação*C(NaCl)*Frequência} \\
 & + 0,2206 \text{ Distância*C(NaCl)*Frequência} \\
 & + 0,3644 \text{ Agitação*Distância*C(NaCl)*Frequência}
 \end{aligned}$$

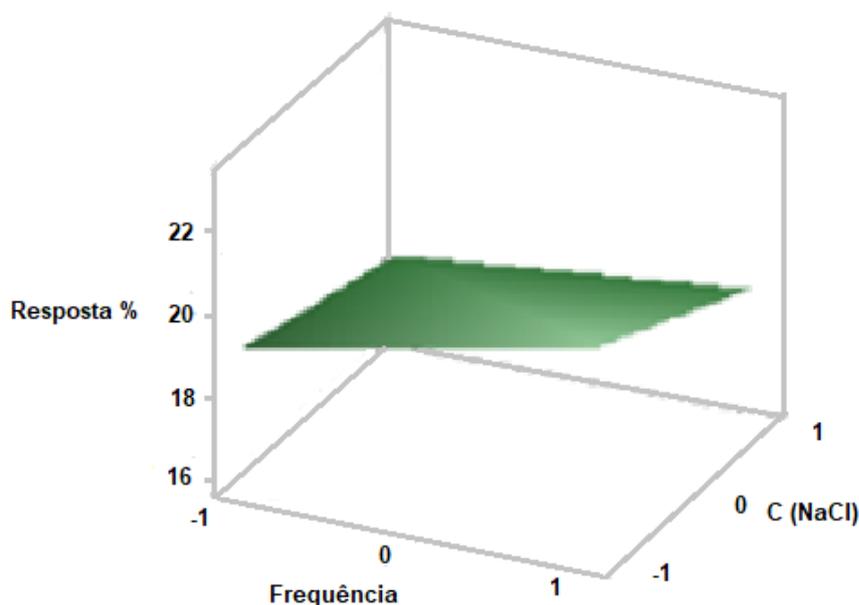
Podemos observar nos gráficos que, as melhores remoções de nitrato, estão na região superior esquerda do gráfico, distância e agitação, gráfico da **figura 20**. No qual, correspondem os menores valores de agitação e distância dos eletrodos.

Figura 20 - Gráfico de Superfície de Resposta (RSM) para as distância e agitação



Fonte: Minitab, adaptado pelo autor.

Figura 21 - Gráfico de Superfície de Resposta (RSM) concentração de cloreto de sódio e frequência da corrente pulsada.



Fonte: Minitab, adaptado pelo autor.

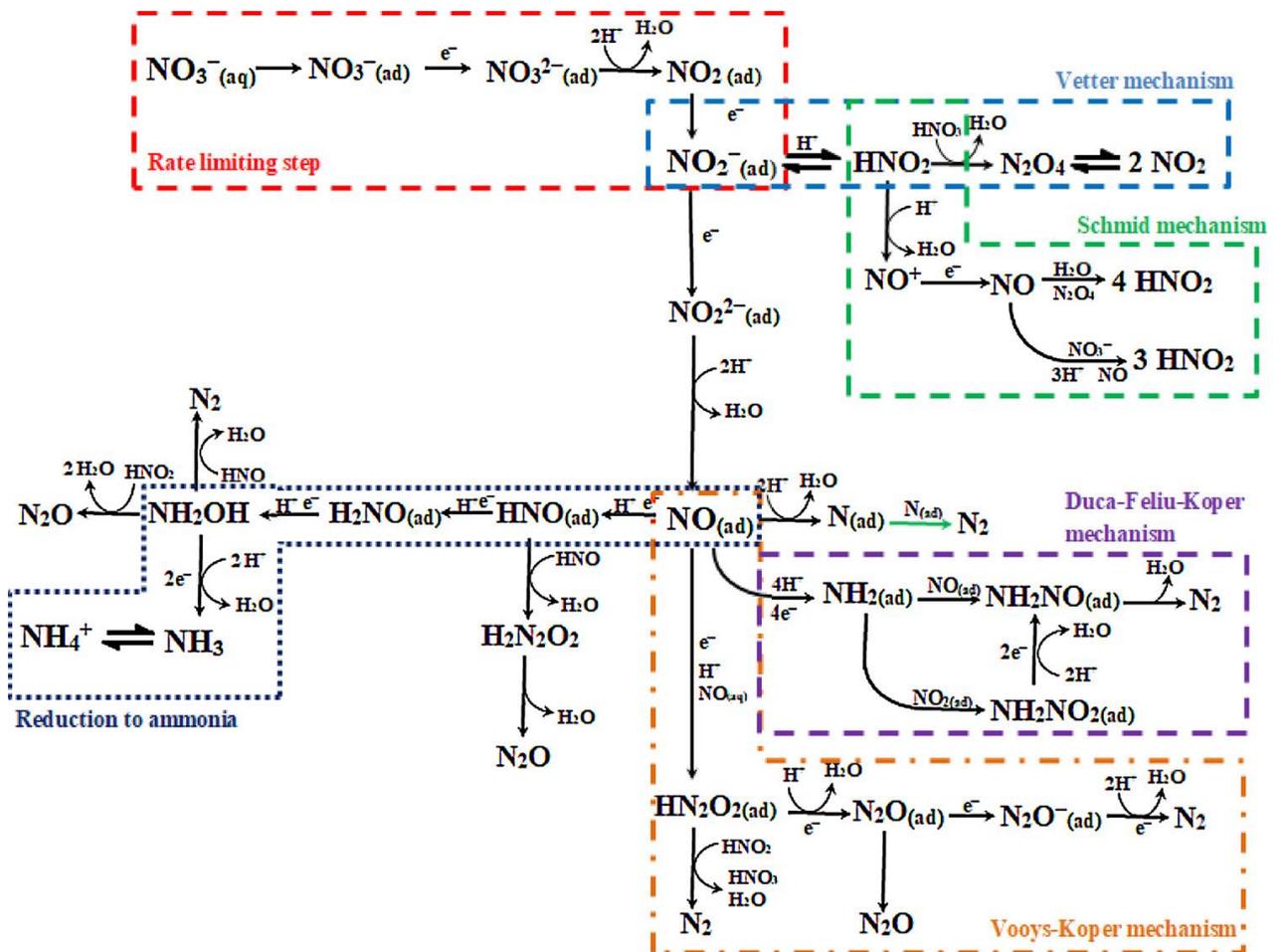
Na análise do gráfico da **figura 21** que relaciona a frequência e concentração de cloreto de sódio (NaCl), as melhores remoções de nitrato foram com a frequência de 125Hz e sem adição de NaCl.

A influência do eletrólito de suporte, NaCl nos resultados de remoção de nitrato, indicaram que o aumento da concentração de NaCl de 0 para 250 mg L⁻¹, nas melhores condições operacionais, agitação de 200 rpm, distância de 2 mm e frequência de pulso de 125 Hz, diminuiu a eficiência de remoção de 25,36% para 23,74% após 20 min de tempo de operação. À primeira vista, a baixa variação da eficiência de remoção 1,62% com o aumento da concentração de NaCl parece não ser significativo, normalmente a adição de NaCl possui a propriedade de prevenir a passividade do ânodo e aumentar a taxa de eletrocoagulação, além de melhorar a condutividade da solução (Tahreen; Jami; Ali, 2020). É provável que os íons Cl⁻ estejam competindo com os íons NO₃⁻, isso justifica, que no experimento, a adição de cloreto não contribuiu para a melhoria da eficiência. Logo, o uso do eletrólito suporte, não é necessário para melhoria do ensaio, isso é uma vantagem ao processo, pois é um custo operacional menor.

Foi realizado um ensaio com o ajuste do pH para 5,35 com HCl 1M. O experimento foi em batelada, volume de amostra foi de 4 litros, utilizamos eletrodos de alumínio, ligados em paralelo monopolar. Segundo Garcia-Segura *et al.*, (2018), o pH ácido favorece a redução do

nitrato (De Groot; Koper, 2004), conforme os mecanismos mostrados na **figura 22**. Podemos dividir o processo de redução eletroquímica do nitrato em cinco mecanismos, Etapa de limitação da taxa, Mecanismo de Vetter, mecanismo de Schmid, Duca-Mecanismo Feliu-Koper, mecanismo Vooy's-Koper e redução à amônia (Garcia-Segura *et al.*, 2018).

Figura 22 - Mecanismos e principais processos durante redução eletroquímica do nitrato na água.

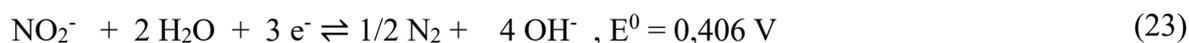
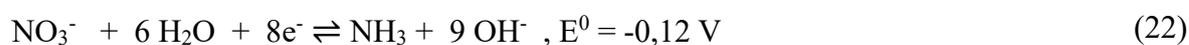
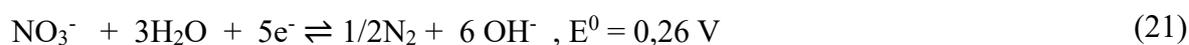
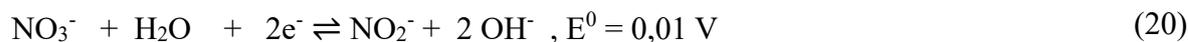


Fonte: S. Garcia-Segura *et al.* (2018)

5.6 Estudo da dependência da eficiência de remoção de NO_3^- nos parâmetros operacionais

5.6.1 Efeito da densidade de corrente

De acordo com a lei de Faraday, o aumento da densidade de corrente de $1,47 \text{ mA/cm}^2$ nas condições de pH 6,35, eletrodo de alumínio ligados em paralelo, monopolar para $2,92 \text{ mA/cm}^2$ à pH de 5,35, mantendo as demais condições operacionais, aumenta diretamente a dosagem coagulante e a taxa de geração de bolhas no cátodo (H_2). O aumento de bolhas, decorrente de H_2 , aumenta a solubilidade da mistura e a transferência de massa no ânodo, diminuindo a polarização e tendência de passivação do anodo (Sahu; Mazumdar; Chaudhari, 2014). Nas nossas condições operacionais, o aumento da densidade atual melhorou a eficiência de remoção de NO_3^- . Este aumento de remoção (com a densidade de corrente) também pode ser atribuído a redução catódica de acordo com as reações abaixo (Paidar; Roušar; Bouzek, 1999; Prasad, 1995):



A evolução de H_2 no cátodo horizontal, voltado para cima, a uma taxa de redução de NO_3^- , aumentando a taxa de transferência de massa do NO_3^- do volume da solução para a superfície do cátodo, através da indução da microturbulência na superfície do cátodo (Fouad; Sedahmed; El-Abd, 1973). Assim, maior densidade atual pode levar à passivação de ânodos e aumentar a polarização com um consequente aumento no consumo de energia e diminuição na remoção de NO_3^- (Sahu; Mazumdar; Chaudhari, 2014).

Nossos resultados otimizados com densidade de corrente de $2,92 \text{ mA.cm}^{-2}$ pode ter fortemente contribuído para a geração de $\text{H}_{2(g)}$ no catodo em contraste a corrosão é favorecida no eletrodo anodo (Ghanbari *et al.*, 2014) com o aumento da densidade de corrente. Por outro lado, aumenta a quantidade de Al(OH)_3 e de sub espécies de polihidróxidos de alumínio, os quais favorecem a adsorção de nitrato no meio (Malakootian; Yousefi; Fatehizadeh, 2011). Estes resultados corroboram outros estudos obtidos com o uso de ânodos de Al para remover nitratos de águas residuais (Sharma; Chopra, 2017). Por outro lado, outros pesquisadores

relataram que a densidade estudada não afetou a eficiência de remoção de nitrato quando a dose suficiente de coagulante foi fornecida à solução (Sharma; Chopra, 2017).

5.6.2 Efeito da distância dos eletrodos

A relação entre o espaçamento entre as placas e à eficiência de remoção do nitrato diverge muito dentre os estudos encontrados na literatura (Nanseau-Njiki *et al.*, 2009), no estudo de EC de uma solução aquosa de mercúrio (II) avaliaram a influência da distância entre os eletrodos, variando o intervalo de 1 a 5 cm. Os experimentos realizados mostraram que o aumento da distância entre os eletrodos, aumentou ligeiramente a remoção do nitrato e isto foi observado quando se utilizaram eletrodos de ferro como também de alumínio. Um comportamento semelhante foi observado por Daneshvar; Ashassi Sorhabie; Kasiri (2004).

5.6.3 Efeito da frequência

A frequência da corrente pulsada no processo eletrolítico, contribui nos processos de transporte de massa e melhora a cinética da reação do eletrodo (CHIN, 1983). Produz uma camada de difusão pulsante, em que as concentrações das espécies iônicas se alteram periodicamente, próximo a superfície do eletrodo. A concentração resultante do processo eletrolítico, não depende apenas da densidade de corrente, mas também das frequência de pulsos (CHIN, 1983).

Outro aspecto importante, é que a frequência do pulso contribui para o processo eletrolítico quando essa se iguala à sua frequência natural das substâncias presentes no meio. Abdala Neto (2012) relatou que o processo eletrolítico baseado nesses princípios físicos pode apresentar muitas vantagens em comparação com a eletrólise convencional, pois, além de seguir os aspectos inerentes ao campo uniforme, o mesmo poderá ser favorecido de acordo com a frequência dos pulsos aplicada, através do fenômeno de ressonância, avaliando a possibilidade de romper ligações moleculares mais facilmente e em menor tempo, diminuindo o consumo de energia elétrica (Martins *et al.*, 2017)

5.6.4 Efeito da velocidade da agitação

A agitação ajuda a manter as condições uniformes e evita a formação de gradiente de concentração na célula de eletrólise (Khandegar; Saroha, 2013). Além disso, a agitação na célula de eletrólise facilita o movimento dos íons gerados. Logo, com o aumento da mobilidade

dos íons, os flocos são formados de forma mais rápida, o que resulta em um aumento na eficiência de remoção de poluentes em um tempo de eletrólise específico. Porém, de acordo com Modirshahla, Behnajadye Mohammadi-Aghdam (2008), é necessário identificar o nível ótimo de velocidade de agitação, pois o seu aumento pode ser favorável apenas até certo valor. Com uma alta turbulência os flocos podem acabar colidindo entre si, diminuindo a eficiência na remoção dos poluentes.

Mollah *et al.*(2004) afirmaram que, no processo de EC, o aumento do nível da turbulência pode proporcionar um transporte de massa mais eficiente como também ajudar a reduzir a passivação das placas dos eletrodos.

Ainda, segundo Mollah *et al.*, (2004), as bolhas de gás oxigênio e hidrogênio produzidos durante a EC, são esferas com propriedades isolantes, e se estas acumularem-se na superfície do eletrodo irá aumentar a resistência elétrica do eletrodo e, como resultado, maior diferença de potencial deverá ser utilizada para alcançar melhor eficiência de remoção. Assim, para minimizar ou eliminar o acúmulo de bolhas em torno dos eletrodos, o nível de velocidade de agitação dentro do reator deverá ser suficiente.

5.6.5 Efeito do tempo no processo EC

O tempo de tratamento por EC, é o tempo considerado suficiente para que o processo de tratamento da água contaminada com nitrato, torna-se potável, isto é, atenda ao padrão estabelecido pelo anexo XX, do PRC 5/2017/GM/MS (BRASIL; 2017). Tornando-se, portanto, um parâmetro de maior relevância no processo de eletrocoagulação (Maia, 2014), pois impactará também nos custos operacionais.

Tabela 11 - Parâmetros observados durante o ensaio de EC

Ensaio	Tempo	pH	Temperatura	Corrente	
			°C	(A)	Potencial(V)
1	0 min	6,93	25,6	3,08	6,27
2	10 min	6,42	26,4	3,30	6,37
3	20 min	6,94	27,4	3,20	6,40

Observamos a redução da concentração do íon nitrato, a formação do íon amônio, entretanto observando o resultado do nitrogênio total, item 5.7, verificamos que ocorre uma diminuição da quantidade de nitrogênio presente na amostra, provavelmente a formação de nitrogênio gasoso, conforme a reação 18.

5.6.6 Efeito da concentração de NO_3^-

O efeito da concentração do NO_3^- de acordo com dados da literatura (Moradi; Ashrafizadeh, 2020), é possível prever o comportamento da eficiência de remoção de NO_3^- em EC, em diferentes situações de concentração de NO_3^- . Moradi; Ashrafizadeh, (2020) investigaram o efeito desse fator, com vários experimentos conduzidos em uma ampla faixa de concentração de íons nitrato de 100 a 300 mg / L e com tempo de experimento entre 10 a 240 minutos. No experimento de Moradi; Ashrafizadeh (2020), verificaram que a remoção do nitrato aumentou com a diminuição da concentração inicial. Moradi; Ashrafizadeh (2020), propôs que em concentrações mais altas de íons nitrato, a polarização da superfície dos eletrodos aumentará, levando a uma diminuição na taxa de dissolução do alumínio e, portanto, à remoção do nitrato.

Assim, para baixa concentração de NO_3^- pode ocorrer adsorção de NO_3^- na superfície externa dos flocos $\text{Al}(\text{OH})_3$, ou melhor nos íons polihidróxidos formados, em função do pH do meio, um precipitado altamente viscoso e gelatinoso, o adsorbente. Após a saturação (com NO_3^-) da superfície externa do adsorbente, os íons NO_3^- se difundem lentamente através do precipitado. Em situação de alta concentração de NO_3^- , a difusividade do mesmo diminui devido à interações interiônica (Cussler, 2009), afetando o processo de adsorção no $\text{Al}(\text{OH})_3$ e seus derivados.

5.6.7 Efeito do pH

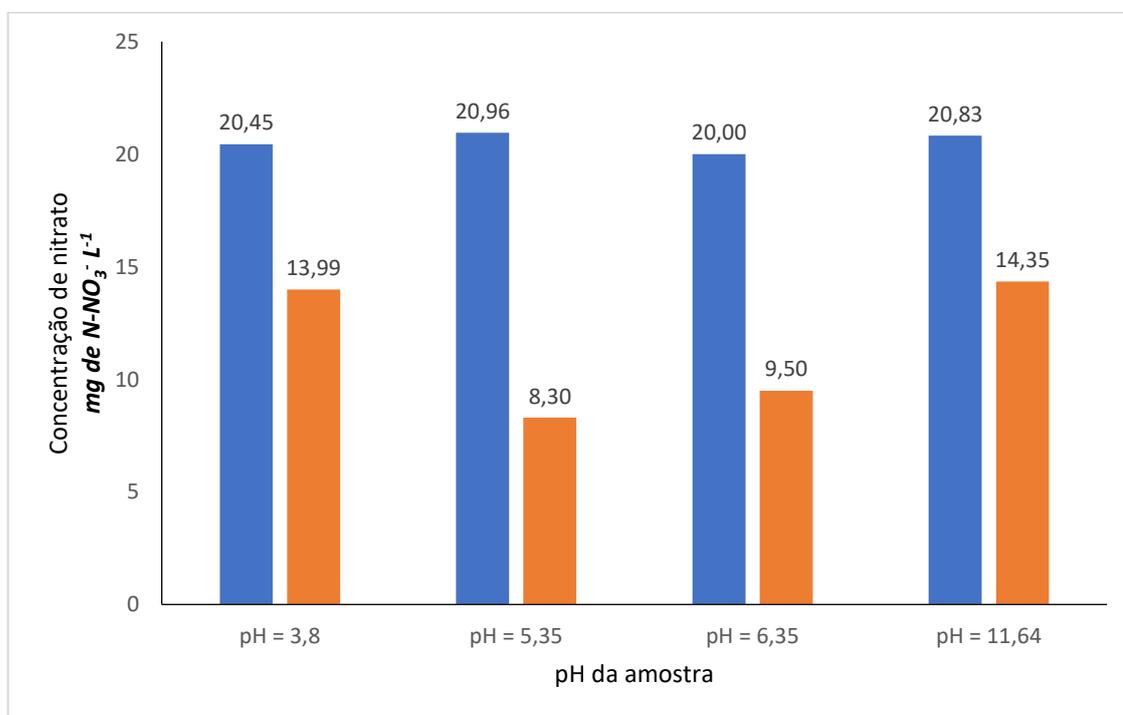
Na eletrocoagulação (CE), o parâmetro pH da solução é um fator importante no processo CE (Hashim *et al.*, 2017), em particular na remoção de nitrato em solução aquosa, a proporção que o processo avança, ocorre o aumento do pH. Provavelmente devido a formação de $\text{Al}(\text{OH})_3$, o qual reage com íons hidróxidos para produzir íons polihidróxidos, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$, $[\text{Al}_6(\text{OH})_{15}]^{3+}$, $[\text{Al}_8(\text{OH})_{20}]^{4+}$, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]$, $[\text{Al}_2(\text{OH})_7]^-$ e $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ (Abdel-Aziz, 2020; Zhao, 2009). Em verdade, valores iniciais de pH < 4 não foram suficientemente investigados, uma vez que os íons hidroxilas não reagem com alumínio (Nanseu-Njiki *et al.*, 2009).



Neste experimento, foi realizado um estudo da influência do pH na remoção do nitrato para verificar a eficiência de EC na matriz de água subterrânea do Cariri. As amostras foram acidificadas para valores de 3,80, 5,35, 6,35 e 11,64 adicionando H_2SO_4 ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$) ou NaOH ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$). O valor de pH, após a homogeneização, foi controlado por um pH-metro. As condições experimentais foram: Concentração do NO_3^- de $(20,56 \pm 0,37) \text{ mg de N-NO}_3^- \text{ L}^{-1}$, velocidade de agitação 200 rpm, eletrodos de alumínio ligado em paralelo e monopolar (40 cm x 5 cm 0,3 cm) distância entre os eletrodos de 2 mm, corrente contínua pulsada de 2,80 A a 5,50 A, frequência de 125 Hz.

Os resultados de eficiência de remoção de NO_3^- em tempo total 20 minutos de EC, obtidos para as condições supracitadas, são mostrados na **figura 23** do gráfico 4. Este mostra que a eficiência da remoção do NO_3^- diminui bastante em meio fortemente ácido (quanto em %) ou alcalino (quanto em %), ao passo que aumenta substancialmente (60%) em condição de valor de pH moderado (5,35).

Figura 23 - Gráfico de ensaio de pH nas amostras de poço com eletrodo de alumínio, condições operacionais de EC Concentração do NO_3^- de $(20,56 \pm 0,37) \text{ mg de N-NO}_3^- \text{ L}^{-1}$, velocidade de agitação 200 rpm, eletrodos de alumínio ligado em paralelo e monopolar (40 cm x 5 cm 0,3 cm), distância entre os eletrodos de 2 mm, corrente continua pulsada de 2,80 A a 5,50 A, frequência de 125 Hz e tempo total de EC 20 min. **Série 1** – Concentração inicial de nitrato e **Série 2** - Concentração final de nitrato

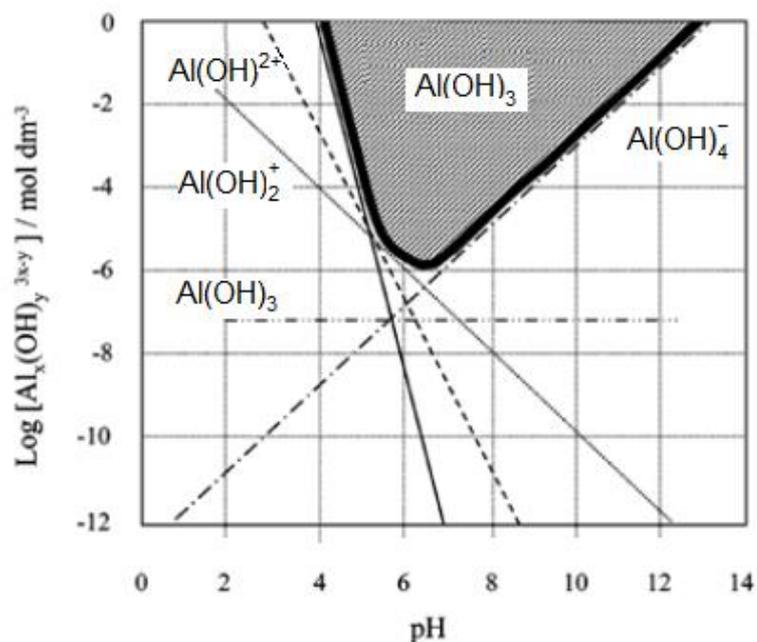


Fonte: Elaborado pelo autor.

Dependendo do pH do meio, várias espécies de Al podem ser formadas na solução, como mostrado no diagrama de espécies-pH, na **Figura 24**. Em consequência os íons de nitrato e outros poluentes resultantes, como NH_3 e NO_2^- , também são removidos pela adsorção no $\text{Al}(\text{OH})_3$ e seus derivados (Paidar; Roušar; Bouzek, 1999; Prasad, 1995).

Na **figura 24**, mostrando o diagrama do equilíbrio de espécies monoméricas de alumínio versus pH, são apresentadas as espécies mais favoráveis produzidas pelo eletrodo de alumínio, tais como hidróxido de alumínio e seus derivados, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$, $[\text{Al}_6(\text{OH})_{15}]^{3+}$, $[\text{Al}_8(\text{OH})_{20}]^{4+}$, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]$, $[\text{Al}_2(\text{OH})_7]^-$ e $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ (ABDEL-AZIZ, 2020; (ZHAO, 2009). Nesta interconecção, a remoção do íon nitrato pode ser atribuída à natureza anfotérica da espécie $\text{Al}(\text{OH})_3$ no processo de eletrocoagulação associado ao eletrodo de alumínio. Este precipitado, tende a se dissolver em meio ácido ou alcalino (ABDEL-AZIZ, 2020), porém em, pH neutro, o $\text{Al}(\text{OH})_3$ não se dissolve, e sua capacidade de adsorção é máxima para solutos não carregados eletricamente. Em pH superior a 10,00, **figura 24**, por exemplo, a espécie $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ é carregada negativamente e, portanto, tende a promover a repulsão eletrostática dos íons nitratos na solução, diminuindo a eficiência de remoção do NO_3^- (Abdel-Aziz, 2020, (Hashim *et al.*, 2017; Vasudevan *et al.*, 2010; Yavuz *et al.*, 2011; Zhang *et al.*, 2019). Por outro lado, para valores de $\text{pH} < 6$ predominam as espécies carregadas positivamente, tais como $[\text{Al}(\text{OH})_2]^+$ e $[\text{Al}(\text{OH})_3]^{2+}$ o que provavelmente explica o aumento na remoção de nitrato, devido atração eletrostática. De acordo com Ghanbari (2014), citado por Abdel-Aziz (2020), o pH de máxima remoção de nitrato é em torno de 5, ao passo Ghanbari (2014), utilizando eletrodos de alumínio e de ferro observou que a menor eficiência de remoção nitrato ocorre em pH 3,00 para concentração inicial de nitrato de 100 mgL^{-1} (com corrente de 0,2A).

Figura 24 - Diagrama do equilíbrio de espécies monoméricas de alumínio com o precipitado de hidróxido de alumínio em função da concentração e pH de alumínio.



Fonte: CAÑIZARES (2006).

Foi utilizado o método cromatográfico para confirmar as remoções de nitrato nos pH 6,35 e 5,35. Os ensaios foram realizados no cromatógrafo de íons ICS 3000 do laboratório Lanágua para confirmar os resultados obtidos no método UV. Os parâmetros para o ensaio são mostrados na tabela abaixo:

Tabela 12 - Resultado de remoção e comparativo entre os métodos pH ajustado 5,35

Tempo	Corrente	Tensão	pH	NO ₃ ⁻ (UV)	NO ₃ ⁻ (CI)	VMP
0 min	4,6 A	13,1 V	5,35	20,96	21,47	10,00
20 min	4,98 A	13,1 V	6,60	8,30	8,60	

Observamos que não existe erro significativo entre os métodos de ensaio, a remoção de nitrato foi de 60%, em 20 minutos de ensaio no pH de 5,35.

Na amostra bruta, o processo eletrolítico utilizando eletrodo de alumínio ocorreu a pH 6,35, agitação de 200 rpm e frequência de corrente pulsada foi de 125 Hz. Ocorreu durante o processo uma diminuição do pH para 4,91 provavelmente devido aos produtos de hidrólises do alumínio (ZHAO, 2009), ocorreu uma redução do ORP, mas não chegou a ficar negativo. Conforme (HOSSINI, 2014) o controle do ORP no meio é muito importante na formação dos intermediários de nitrogênio, como NO₃⁻, NO₂⁻ e NH₃. A reação de hidrólise é $Al^{3+} + 3H_2O \leftrightarrow$

$\text{Al(OH)}_3 + 3\text{H}^+$ e o $\text{pK}_h = 5,14$. Observamos também o aumento da turbidez após 20 min. De ensaio, mas amostra filtrada em papel de filtro qualitativo, apresentou uma turbidez de 1,95 NTU.

Tabela 13 - Resultado de remoção e comparativo entre os métodos pH da amostra de 6,35

Amostra	Corrente (A)	Tensão (V)	Temp. (°C)	pH	ORP(mV)	Tur(NTU)	Tur(NTU) _f
0	2,81	13,1	26,7	6,35	346,3	1,80	1,80
5	2,79	13,1	26,2				
10	2,75	13,1	27,3				
15	2,68	13,1	27,3				
20	2,52	13,1	27,6	4,91	211,3	32,40	1,95

Legenda: Tur(NTU)_f = Turbidez filtrado.

Figura 25 - Ensaio de remoção de nitrato para verificação do efeito do pH. Eletrodos de alumínio ligados em paralelo monopolar, distância de 2 mm, pH inicial da amostra de 6,35 e um volume de 4 litros de amostra.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Observamos, utilizando a corrente pulsada em meio ácido, pH ajustado em 5,35 com ácido sulfúrico, a remoção de nitrato foi de 60% no tempo de 20 minutos com eletrodo de alumínio, distância de 2 mm e volume de amostra de 4 L. Foi a melhor condição experimental no intervalo de 20 minutos de remoção de nitrato, confirmando as observações feitas por

Ghanbari (2014), citados por ABDEL-AZIZ (2020). Entretanto no pH da amostra bruta a remoção foi de 52%, com as mesmas condições de operação. Como a diferença não foi significativa, considerando que a correção de pH no processo, é uma etapa adicional, com custo agregado. Concluímos que para remoção de nitrato da amostra não recomendamos o ajuste de pH, pois a remoção de 52% permite que a concentração de nitrato fique dentro do valor permitido pela legislação federal.

5.7 Resultado do ensaio de nitrogênio total

Foi realizado o ensaio de nitrogênio total para verificar a formação durante o processo eletrolítico. Foi realizado o ensaio com eletrodo de alumínio ligados em paralelo, monopolar, volume de amostra de 4 litros.

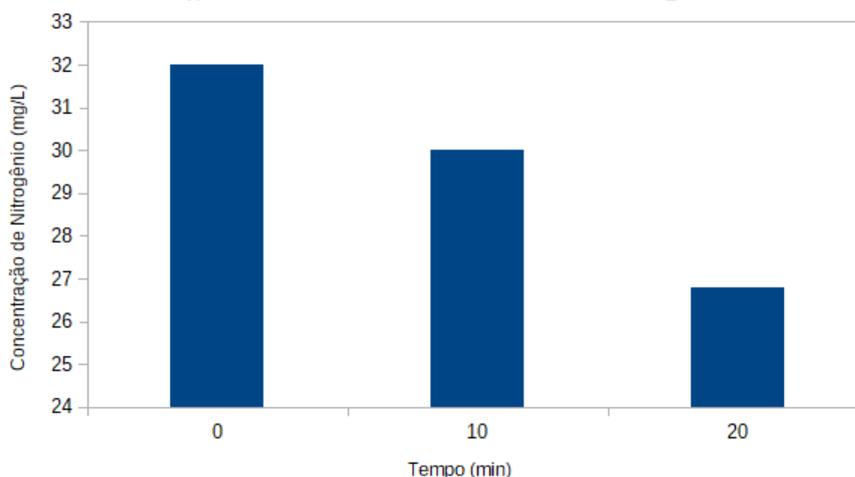
Tabela 14 - Dados da determinação de nitrogênio total dos ensaios EC

Tempo (min.)	C (medido)	Fator de diluição	C (final) mg N-NO₃⁻/L
0	0,638	50	31,90
10	0,595	50	29,75
20	0,536	50	26,80
Redução de nitrogênio na amostra =			5,10 (16%)

Foi observado que a quantidade de nitrogênio total na amostra foi superior ao esperado, pois como foi verificado no ensaio cromatográfico, a quantidade de nitrato foi de 1,72 mg de N de NO₃⁻/L. Entretanto foi observado um valor muito superior de nitrogênio total (31,90 mg de N-NO₃⁻), possivelmente de nitrogênio orgânico ou outras formas de nitrogênio que não foi determinado. Mas durante o processo eletrolítico ocorre a diminuição do nitrogênio na amostra, demonstrando assim que nitrogênio gasoso está formando durante o ensaio, conforme a reação abaixo:



Pois, na avaliação dos cromatogramas, temos que a quantidade de nitrato do início da reação, como nitrogênio de nitrato, é superior a quantidade de amônia formada durante o processo.

Figura 26 - Gráfico de ensaios de nitrogênio total

Fonte: Elaborado pelo autor.

5.8 Formação de subprodutos na remoção de nitrato por EC

Pesquisas, recentes envolvendo a remoção de nitrato pela CE, relatam a produção de subprodutos, tais como nitrito (N-NO_2^-) e amônio (N-NH_4^+). No entanto, poucos estudos têm investigado a remoção e recuperação de subprodutos, em particular o íon $\text{NH}_4^+\text{-N}$. Pesquisas têm mostrado que à medida que a concentração do NO_3^- diminui, a concentração de íons amônio (NH_4^+) aumenta. Foi também observado que a concentração final de NH_4^+ , usualmente pode exceder o limite máximo permitido de amônia (de $1,5 \text{ mg de NH}_3 \text{ L}^{-1}$) nas ótimas condições operacionais de EC testadas nessas pesquisas (Rezaee; Safari; Hossini, 2015).

O estudo de remoção de NO_3^- , nas condições ótimas de EC, com uma amostra contendo $1,72 \text{ mg de N - NO}_3^-/\text{L}$, foi realizado para verificar a formação dos subprodutos com auxílio da técnica de cromatografia de íons (CI). Os cromatogramas obtido, ilustrado na figura 19 E 20, revelam a formação dos íons NO_2^- e NH_4^+ , tal que à medida que a concentração de nitrato diminuiu, a concentração de íons de amônio ($\text{NH}_4^+\text{-N}$) aumentou. Suas concentrações não excederam o valor máximo permitido de amônia (de $1,5 \text{ mg de NH}_3 \text{ L}^{-1}$) nas ótimas condições operacionais de EC testadas.

As concentrações de N - NH_4^+ no final do processo CE variaram de 0 a $0,96 \text{ mg L}^{-1}$ (tabela 15), registradas para a concentração inicial de N-NO_3^- de $1,7 \text{ mgL}^{-1}$. Os experimentos

de Emamjomeh e Sivakumar (2009) também produziram aumento na concentração final de amônia.

A **Tabela 15**, também revela que as concentrações de nitrito permaneceram abaixo do limite máximo permitido pelo Anexo XX do PRC 5/2017/GB/MS (BRASIL, 2017), de 1 mg L^{-1} em todos os experimentos. Estes resultados estão de acordo com os obtidos por Emamjomeh e Sivakumar (2009), Ghanbari *et al.* (2014) e Ghanbari *et al.* (2014). Provavelmente essas espécies são formadas em dependência das reações mostradas no mecanismo da **figura 19**.

As **tabelas 15 e 16** mostram as alterações das concentrações dos subprodutos durante o processo EC.

Tabela 15 - Determinação cromatográfica de íons

Tempo minutos	Nitrato mg de N/L	Nitrito mg de N/L	Cloreto mg/L	Amônio mg de N/L
0 min	1,72	0,02	93,82	0,00
10 min	0,58	0,02	90,79	0,26
20 min	0,00	0,02	87,43	0,95

Tabela 16 - Balanço iônico das cargas dos cátions e dos ânions durante o ensaio.

Tempo minutos	Cálcio mg/L	BI %	A meq/L	C meq/L
0 min	34,34	-5,57%	2,77	3,09
10 min	32,53	-3,18%	2,60	2,77
20 min	30,39	-2,71%	2,46	2,60

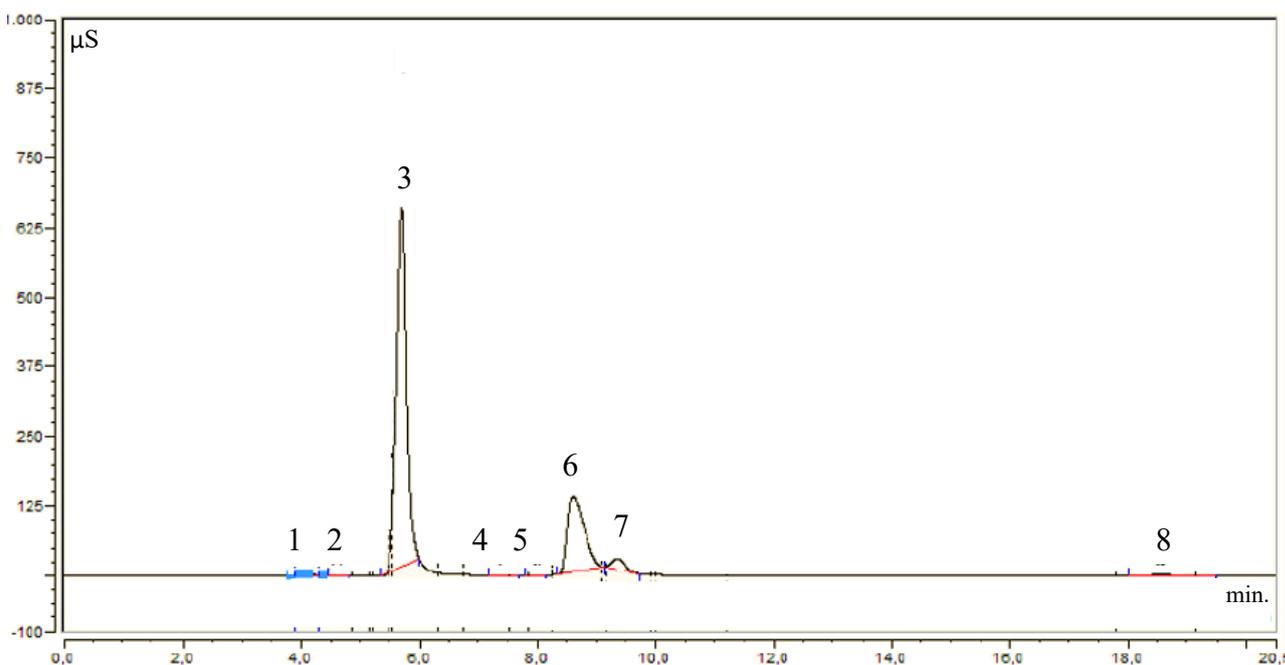
Nos dados da **tabela 15** foi observado a redução de outros íons presentes na amostra. Ocorreu a redução de cloreto, cálcio e magnésio na amostra. Para os demais íons, não foi observado alteração significativa.

Foi utilizado o balanço iônico para verificar se as concentrações dos íons mostrados no cromatograma são tecnicamente válidos, legalmente defensáveis e de qualidade. A garantia da qualidade tem como objetivo a confiabilidade dos resultados de medição. Todas as medidas contêm erros, que pode ser sistemático (com magnitude invariável) ou aleatório (com probabilidade igual de ser positivo ou negativo e com magnitude variável) (APHA, 2017).

Os procedimentos de controle de qualidade (CQ) identificam e controlam essas fontes de erro. Uma estratégia de identificar os erros analíticos, como foi comentado, é o balanço iônico. O método se baseia nas somas de ânion e cátion, quando expressos em miliequivalentes por litro, devem está equilibrado, isto é, a soma dos cátions devem ser igual a soma de ânions, pois todas as águas potáveis são eletricamente neutras (APHA, 2017). O teste é baseado na diferença percentual entre a soma dos cátions e dos ânions.

O balanço iônico (BI) que verifica se a concentração total de íons positivos (cátions) é aproximadamente igual à concentração de íons negativos (ânions). O desvio percentual do balanço iônico para aceitar os resultados do ensaio deve ser no máximo de 10 % (APHA, 2017).

Figura 27 - Cromatogramas de Íons (Ânions). Amostra Sintética. Reator em Batelada; Eletrodos Monopolar. Tempo de 0 min de reação.



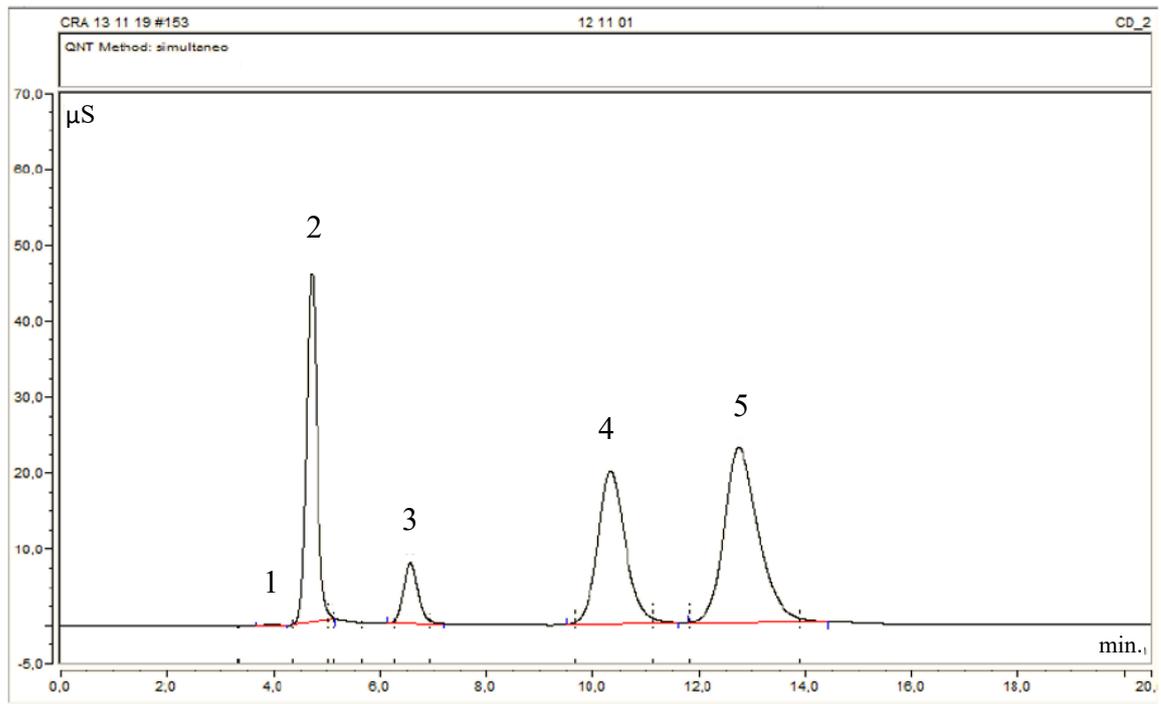
Nº	Íon	Tempo (min.)	Área (uS.min)	Concentração (mg/L)	Altura (uS)	Área relativa	Resolução
3	Cloreto	5,704	123,0899	93,821	641,530	70,900	5,400
4	Nitrito	7,341	0,0460	0,021	0,234	0,030	2,140
7	Nitrato	9,344	5,3839	1,722	19,714	3,100	15,890

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 28- Cromatogramas de Íons (Cátions). Amostra Sintética. Reator em Batelada; Eletrodos Monopolar. Tempo de 0 min de reação

19/11/2019

12 11 01 Cátions.png



Nº	Íon	Tempo (min.)	Área (uS.min)	Concentração (mg/L)	Altura (uS)	Área relativa	Resolução
2	Sódio	4,704	10,728	27,307	46,787	25,390	4,520
3	Potássio	6,564	2,431	9,578	7,888	5,750	5,440
4	Magnésio	10,327	11,952	19,250	20,028	28,290	2,360
5	Cálcio	12,741	17,104	34,343	23,018	40,480	-

Fonte: Elaborado pelo autor.

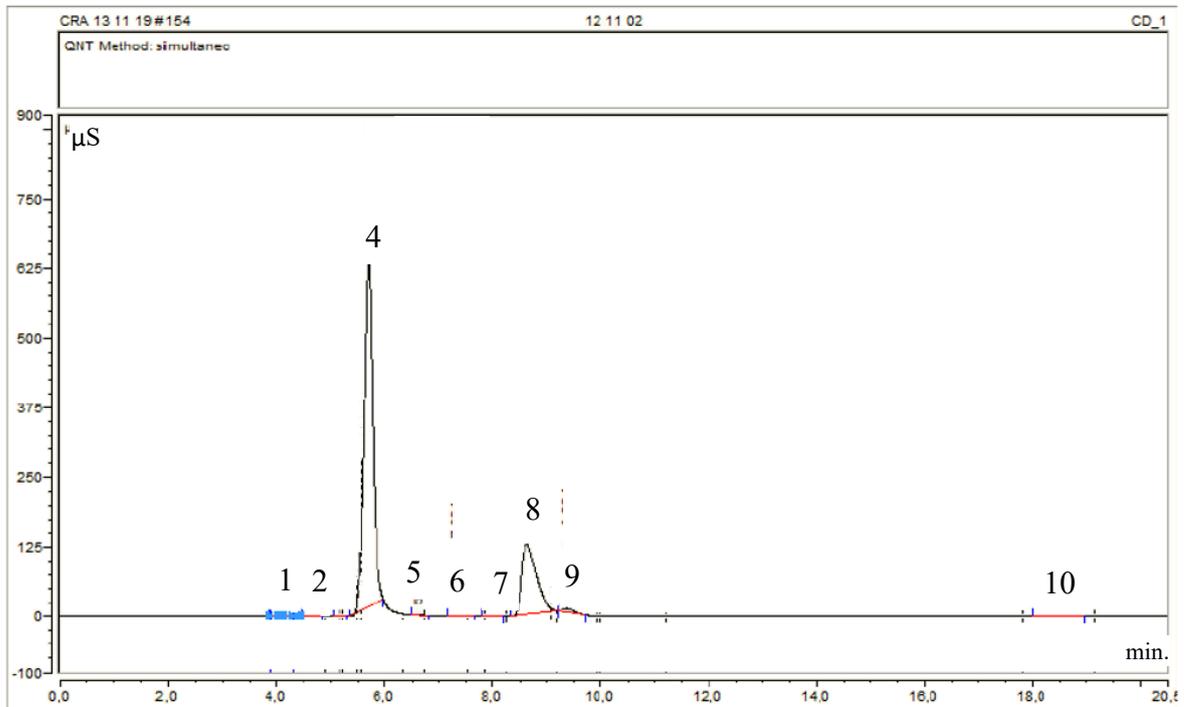
Dados experimentais: Reator em Batelada; Eletrodos Monopolar. Tempo inicial (t = 0 min.) de reação.

Parâmetro	pH	Temp °C	Corrente (A)	Potencial (V)
Valor	6,93	25,6	3,08	6,27

Figura 29- Cromatograma de Íons (Ânions). Amostra Sintética. Reator em Batelada, Eletrodos Monopolar. Tempo de 10 min de reação.

19/11/2019

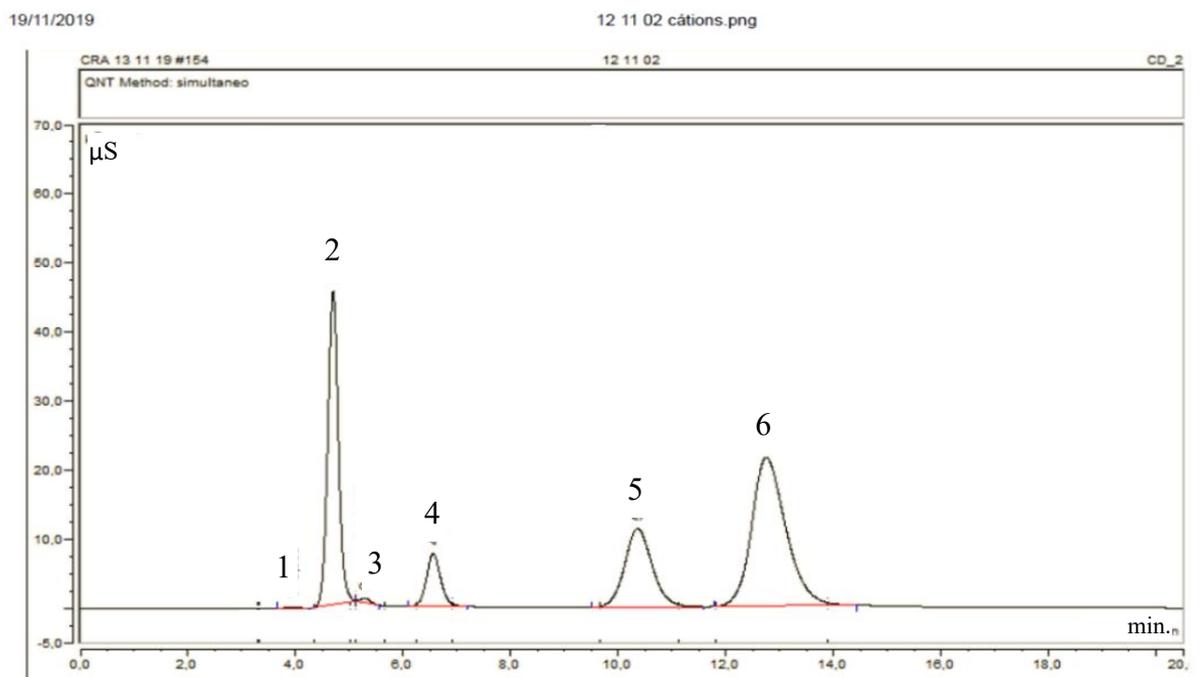
12 11 02 ânions.png



Nº	Íon	Tempo (min.)	Área (uS.min)	Concentração (mg/L)	Altura (uS)	Área relativa	Resolução
1	Fluoreto	4,114	0,232	ND	0,890	0,140	1,380
4	Cloreto	5,694	119,063	90,786	622,821	72,900	3,340
6	Nitrito	7,331	0,042	0,020	0,210	0,030	2,100
9	Nitrato	9,384	1,798	0,575	7,404	1,100	15,230

Fonte: Próprio autor (2020).

Figura 30 - Cromatograma de Íons (Cátions). Amostra Sintética. Reator em Batelada, Eletrodos Monopolar. Tempo de 10 min de reação.



Nº	Íon	Tempo (min.)	Área (µS.min)	Concentração (mg/L)	Altura (µS)	Área relativa	Resolução
2	Sódio	4,701	10,336	26,337	45,417	29,020	1,690
3	Amônia	5,281	0,121	0,256	0,593	0,340	3,170
4	Potássio	6,561	2,368	9,336	7,670	6,650	5,490
5	Magnésio	10,361	6,791	13,317	11,405	19,070	2,340
6	Cálcio	12,754	15,967	32,315	21,525	44,830	-

Fonte: Elaborado pelo autor.

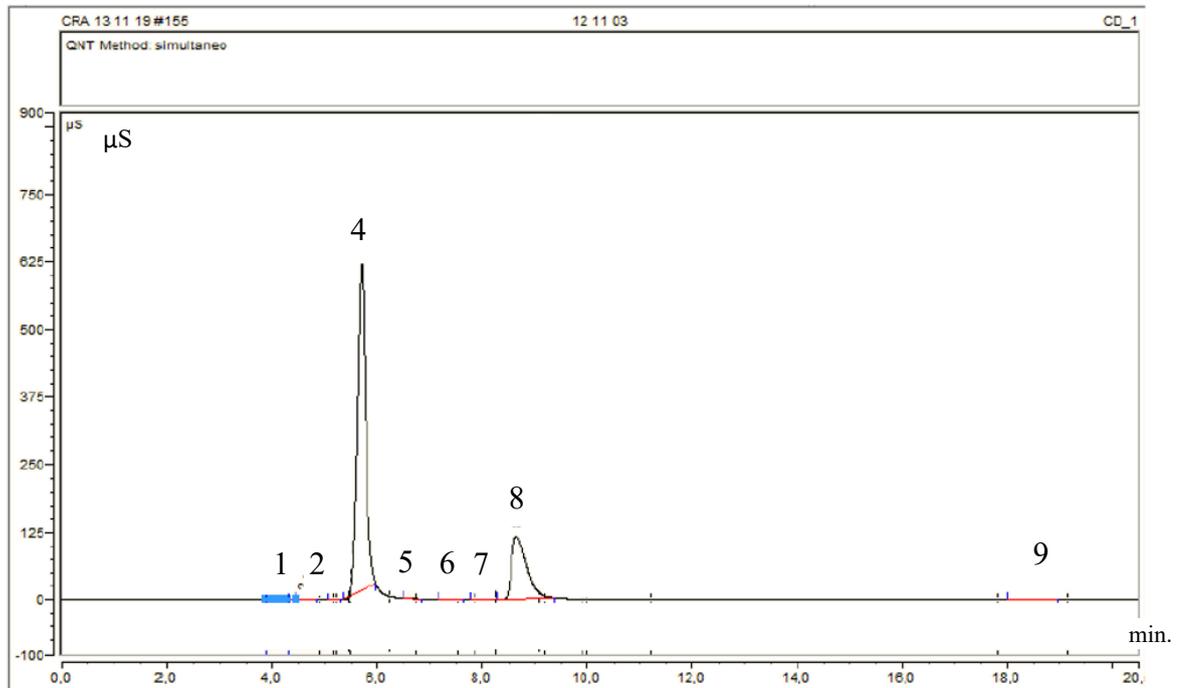
Dados experimentais: Reator em Batelada; Eletrodos Monopolar. Tempo de 10 min de reação.

Parâmetro	pH	Temp °C	Corrente (A)	Potencial (V)
Valor	6,42	26,4	3,30	6,37

Figura 31 - Cromatograma de Íons (Ânions). Amostra Sintética. Amostra tratada pelo processo eletrolítico após 20 minutos

19/11/2019

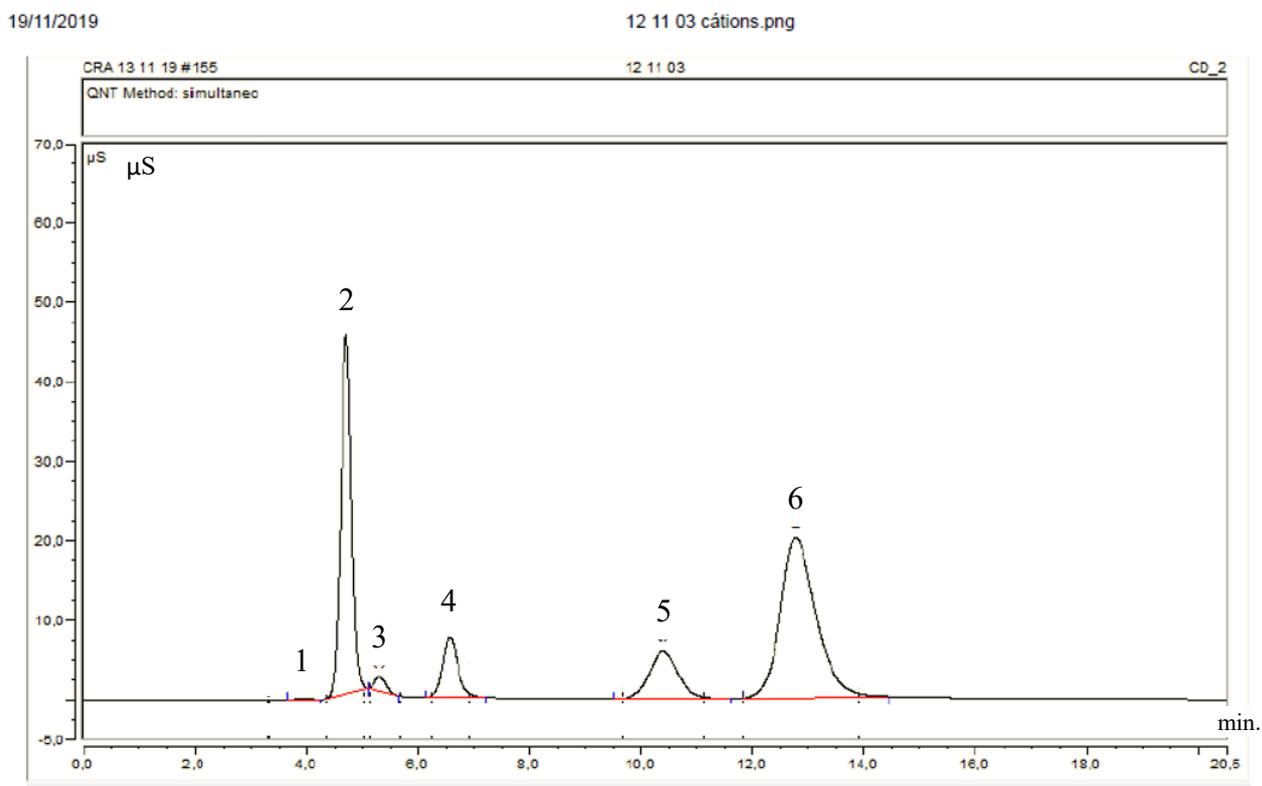
12 11 03 anions.png



Nº	Íon	Tempo (min.)	Área (uS.min)	Concentração (mg/L)	Altura (uS)	Área relativa	Resolução
1	Fluoreto	4,114	0,228	ND	0,918	0,150	1,420
3	Cloreto	5,698	114,614	87,433	604,220	74,690	3,340
4	Nitrito	7,331	0,034	0,017	0,173	0,020	2,070
	Nitrato	9,384	-	ND	-	-	-

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 32 - Cromatograma de Íons (Cátions). Amostra Sintética. Amostra tratada pelo processo eletrolítico após 20 minutos



Nº	Íon	Tempo (min.)	Área (uS.min)	Concentração (mg/L)	Altura (uS)	Área relativa	Resolução
2	Sódio	4,704	10,231	26,077	45,191	32,460	1,620
3	Amônia	5,304	0,431	0,948	1,803	1,370	2,920
4	Potássio	6,564	2,363	9,317	7,637	7,500	5,510
5	Magnésio	10,391	3,579	9,627	6,997	11,360	2,330
6	Cálcio	12,771	14,888	30,390	20,134	47,230	-

Dados experimentais: Reator em Batelada; Eletrodos Monopolar. Tempo de 20 min de reação.

Parâmetro	pH	Temp °C	Corrente (A)	Potencial (V)
Valor	6,94	27,4	3,20	6,40

Fonte: Elaborado pelo autor.

5.9 Avaliação do eletrodo de aço 304 na remoção de nitrato

Foi realizado o ensaio de remoção de nitrato utilizando eletrodo de aço 304. As condições do ensaio foram a distância entre os eletrodos de 2 mm, o circuito foi paralelo monopolar e o volume de amostra foi de 4 litros. Foram retiradas três alíquotas de 50 mL nos tempos de 0, 10 e 20 minutos.

Tabela 17 - Remoção de nitrato utilizando eletrodos de aço 304 ligados em paralelo, monopolar.

Tempo Minutos	C mg de	C (Cloro mg de Cl ₂ /L
0	8,95	0,20
10	9,22	7,30
15	9,73	14,60
20	9,57	25,20
25	9,81	38,40

Não foi observado a remoção de nitrato durante o ensaio, entretanto foi realizada a medição de cloro residual livre pelo método DPD, utilizando um colorímetro Hach modelo pocket colorimeter II. Em 20 minutos foram formados 25,20 mg de Cl₂/L.

5.10 Análise econômica

Estudo de viabilidade econômica do processo EC para remoção de nitrato, em larga escala, depende principalmente da relação custo-benefício. O custo operacional da EC, compreende o custo de produtos químicos, consumo de eletrodos, energia, desidratação / eliminação de lodo, manutenção, referente a mão-de-obra e os custos fixos (Hakizimana *et al.*, 2017; Hashim *et al.*, 2017b) (KARAMATI-NIARAGHA, 2019).

De acordo com a literatura, os custos com eletrodos e o consumo de energia, são os primeiro insumos na avaliação preliminar dos custos com o processo da CE. Devido ao seu papel principal nas despesas (Behbahani *et al.*, 2011; Yehya *et al.*, 2014), especialmente para remover baixa concentração de nitrato (Yehya *et al.*, 2014). A Eq. (2) foi utilizado para a estimativa desses custos R\$ / (kg NO₃⁻ removido) (KARAMATI-NIARAGHA, 2019):

Custo operacional

$$(OC) = a \times C_e + b \times C_{Al} \quad (21)$$

Onde C_e (kWh / (kg NO₃⁻ removidos)) e C_{Al} (kg Al / (kg NO₃⁻ removidos)) são o consumo de energia e do eletrodo de alumínio para remoção de nitrato, respectivamente. Além disso, **a** e **b**, são os preços cobrados de energia elétrica e o preço do alumínio no mercado nacional.

Coefficiente **a**: preço da eletricidade industrial = R\$ 6,43 / kWh

Coefficiente **b**: preço do eletrodo de alumínio = R\$ 7,8663 / kg Al

O consumo de energia elétrica do processo da CE foi deduzido como função do tempo de operação através da Eq. (3) como se segue (Behbahani *et al.*, 2011; Hakizimana *et al.*, 2017; Hashim *et al.*, 2017b) (Karamati-Niaragha, 2019):

$$E = \int_{t_0}^t V i dt \quad (22)$$

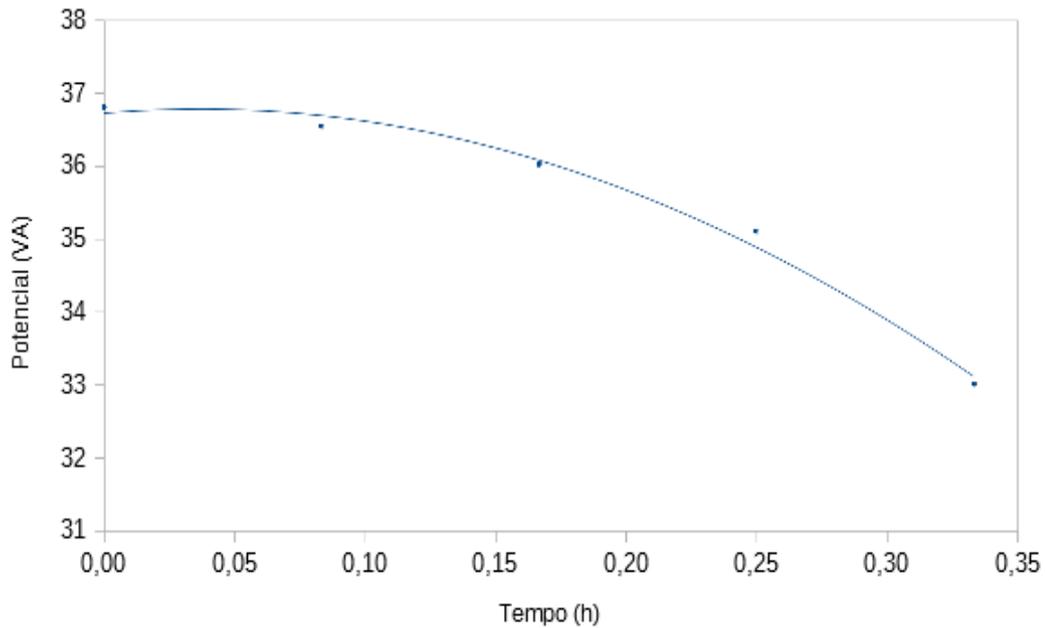
Onde **E** é o consumo de energia elétrica (kWh / (kg NO₃⁻ removido)), **V** é a tensão (V), **i** é a intensidade da corrente em ampere (A) e **t** é tempo de eletrólise em hora (Karamati-Niaragha, 2019).

Com os dados das melhores condições de remoção de nitrato, ver **tabela 18**, foi elaborado um gráfico que é mostrado na **figura 32**.

Tabela 18 - Dados de tempo e Potencial nas melhores condições de remoção de nitrato:

Tempo (h)	Potencial (VA)
0,00	36,81
0,08	36,55
0,17	36,03
0,25	35,11
0,33	33,01

Figura 33 - Gráfico de Potencial e tempo do processo de remoção de nitrato utilizando eletrodo de alumínio



Fonte: Próprio Autor.

Foi realizada uma regressão quadrática dos pontos para obtenção da função que representa a relação entre o Potencial (VA) e o Tempo (h). Foi obtido a função abaixo:

$$P(t) = -41,7703t^2 + 3,0766t + 36,7287 \quad (23)$$

A aplicando a relação XIX, a integração da função XX, será:

$$\int_0^{0,33} (-41,7703t^2 + 3,0766t + 36,7287) dt = 11,90 \text{ Wh} \quad (24)$$

No processo eletroquímico teremos um consumo médio de 11,90 Wh de energia. Considerando C_e (kWh / (kg NO_3^- removidos)) de 63,9684 e C_{Al} (kg Al / (kg NO_3^- removidos)) de 0,0005, o valor final do custo de operação será de R\$ 411,32 / (kg NO_3^- removidos), para o ensaio sem ajuste de pH (6,35), quatro eletrodos de alumínio ligados em paralelo monopolar, agitação de 200 rpm, frequência de pulso de 125 Hz e distância de eletrodo de 2 mm com um tempo no reator de 20 min.. Transformando esse valor em custo por m^3 produzido, teremos R\$ 4,32/ m^3 . O custo médio de projeto para operação de poço está em R\$ 2,75/ m^3 (BERTOLO, 2019).

6 CONCLUSÕES

A eficiência de remoção de nitrato por eletrocoagulação foi de 100% em 50 minutos no reator com eletrodos de alumínio ligados em paralelo monopolar com corrente inicial de 16A e final de 14A e diferença de potencial de 12,3V.

No planejamento fatorial não foi possível fazer em duplicata dos ensaios para análise de variância devido ao número de ensaios e a limitação da quantidade de amostra, entretanto foi realizado um tratamento proposto por Daniel (1959) para ensaio sem replicata (MONTGOMERY, 2001). Concluímos que os fatores escolhidos foram agitação em rpm; distância entre os eletrodos em mm; concentração de cloreto de sódio e frequência da corrente pulsada em Hz e as interações entre os fatores não influenciaram significativamente na remoção do nitrato na amostra. Os ensaios com eletrodo de aço 304 não removeram os nitratos nas amostras. O ensaio com corrente pulsada, eletrodos em paralelo monopolar com o pH de 5,25 do nitrato da amostra, isto é, a concentração inicial de $(20,96 \pm 0,36)$ mg de $\text{N-NO}_3^- \text{L}^{-1}$ passou para $(8,30 \pm 0,35)$ mg de $\text{N-NO}_3^- \text{L}^{-1}$ em 20 minutos de ensaio.

Os resultados provam que a metodologia da superfície de resposta (RSM) é uma boa ferramenta para a otimização de parâmetros obtidos a partir dos dados experimentais.

A melhor condição observada no planejamento, foi aplicado no tratamento de um manancial subterrânea da região do Cariri com concentração de nitrato de $(20,00 \pm 0,36)$ mg de $\text{N-NO}_3^- \text{L}^{-1}$. A eficiência de remoção foi de 52% no intervalo de 20 minutos.

REFERÊNCIAS

- ABDALA NETO, E. F. **Pré e Pós-Tratamento por eletro-oxidação associada à fotocatalise heterogênea em uma ETA por filtração direta visando a redução dos Precursores dos compostos organoclorados**. 2012. 250f. Tese (Doutorado). Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2012.
- ABDEL-AZIZ, M.H., *et al.*, Removal of nitrates from water by electrocoagulation using a cell with horizontally oriented Al serpentine tube anode, **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, Volume 82, p. 105-1126, 2020.
- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 15784:2017 **Produtos químicos utilizados no tratamento de água para consumo humano - Efeitos a saúde – Requisitos**. Rio de Janeiro, Abr. 2017. Acesso em: 31/03/2020.
- ALEXANDRE, J. E. C. **Estudo da tecnologia de eletrocoagulação aplicada ao tratamento de efluente têxtil utilizando corrente contínua pulsada**. Dissertação (Mestrado), Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2015.
- APHA, AWWA, WEF. **Standard Methods for Examination of Water and Wastewater 23 ed.** American Public Association, Washington, DC, 2017.
- APSHANKAR, K. R.; GOEL, S. Nitrate removal from drinking water using direct current or solar powered electrocoagulation. **SN Applied Sciences**, v. 2, n. 2, p. 1–11, 2020.
- BAKSHI, A.; VERMA, A. K.; DASH, A. K. Electrocoagulation for removal of phosphate from aqueous solution: Statistical modeling and techno-economic study. **Journal of Cleaner Production**, v. 246, p. 118988, 2020.
- BARD, A. J., FAULKNER, L.R., (2004) **Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications**, Larry R. Faulkner. 2nd ed. John Wiley & Sons. Inc 2001
- BARROS, B. N., SCARMINIO, I. S., BRUNS, R. E., (2001) **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**, Editora Campinas, Campinas SP, 412p, 2001.
- BECKER, J.G., *et al.*, **Ammonia emissions and animal agriculture. In Proceedings Mid-Atlantic**, Agricultural Ammonia Forum. Woodstock, Va. March 16, 2004
- BENHADJI, A., *et al.*, **Electrocoagulation and effect of cathode materials on the removal of pollutants from tannery wastewater of Rouïba**, *Desalination* 277, p. 128–134, 2011.
- BEHBAHANI, M.; MOGHADDAM, M. R. A.; ARAMI, M. Techno-economical evaluation of fluoride removal by electrocoagulation process: Optimization through response surface methodology. **Desalination**, v. 271, n. 1–3, p. 209–218, 2011.
- BRANDÃO, C.J., *et al.*, **Guia nacional de coleta e preservação de amostras: água**,

sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos, Companhia Ambiental do Estado de São Paulo; São Paulo: CETESB; Brasília: ANA, 2011.

BRASIL. MINISTÉRIO DA SAÚDE (2017). **Portaria PRC nº 5, anexo XX de 12 de dezembro de 2017**. Disponível em: http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2017/prc0005_03_10_2017.html. Acesso em: 02 mar. 2020.

CAN, O.T. *et al.* Treatment of Textile Wastewater by Combined Electrocoagulation. **Chemosphere** 62, p. 181-187, 2006. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/7747031_Treatment_of_the_Textile_Wastewater_by_Combined_Electrocoagulation. Acesso em: 25 ago. 2020.

CHEN, GUOHUA. Electrochemical technologies in wastewater treatment. **Separation and Purification Technology**. v. 38 p. 11–41, 2004.

CHIN, D.-T. Mass Transfer and Current-Potential Relation in Pulse Electrolysis. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 130, n. 8, p. 1657, 1983.

Companhia de Gestão de Recursos Hídricos do Ceará. **Resenha Diária do Monitoramento**. COGERH, 2018. Disponível em: <http://www.hidro.ce.gov.br/reservatorios/quantidade/resenhadiaria>. Acesso em: 27 out. 2018.

COUTO, P. R. G.; DAMASCENO, J. C.; KYRIAZIS, G. A. **Incerteza de Medição**. In: COSTA-FÉLIX, R. P. B.; BERNARDES, A. (Eds.). **Metrologia Vol. 1: Fundamentos**. 1a ed. Rio de Janeiro: Brasport. v. 1p. 321, 2017.

CRAUN, G.F., *et al.*, **Methaemoglobin levels in young children consuming high nitrate well water in the United States**. *Int J Epidemiol*. Dec;10(4):309-17, 1981.

CUSSLER, E. L. U. OF M. **Diffusion Mass Transfer in Fluid Systems**. [s.l: s.n.]. 2009.

DANESHVAR, N.; ASHASSI SORKHABI, H.; KASIRI, M. B. Decolorization of dye solution containing Acid Red 14 by electrocoagulation with a comparative investigation of different electrode connections. **Journal of Hazardous Materials**, v. 112, n. 1–2, p. 55–62, 2004.

DANIELAK, D. *et al.*, A novel open source tool for ELISA result analysis. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 189, 2020.

DANZER. K., **Analytical Chemistry. Theoretical and Metrological Fundamentals**, Springer: Berlin, Heidelberg, New York, 2007.

DEHGHANI, M., Optimizing Electrocoagulation Process for the Removal of Nitrate from Aqueous Solution, **Jundishapur J Health Sci**. January; 8(1): e31095, 2016.

DE GROOT, M. T.; KOPER, M. T. M. The influence of nitrate concentration and acidity on the electrocatalytic reduction of nitrate on platinum. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 562, n. 1, p. 81–94, 2004.

DONG, X., *et al.*, Electrochemical removal of nitrate in industrial wastewater, **Frontiers of**

Environmental Science & Engineering, 12(1): 9, 2018.

EMAMJOMEH, M. M.; JAMALI, H. A.; MORADNIA, M. Optimization of nitrate removal efficiency and energy consumption using a batch monopolar electrocoagulation: Prediction by RSM method. **Journal of Environmental Engineering (United States)**, v. 143, n. 7, p. 1–8, 2017.

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

ESFAHANI, A R., Nitrate removal from water using zero-valent aluminium, **Water and Environment Journal** 0, p. 1–12, 2018.

FANNING, J.C., The chemical reduction of nitrate in aqueous solution, **Coordination Chemistry Reviews** 199, p. 159–179, 2000.

FENG, C., *et al.*; Treatment of nitrate contaminated water using an electrochemical method, **Bioresource Technology** 101, p. 6553–6557, 2010.

FOUAD, M. G.; SEDAHMED, G. H.; EL-ABD, H. A. The combined effect of gas evolution and surface roughness on the rate of mass transfer. **Electrochimica Acta**, v. 18, n. 3, p. 279–281, 1973.

FOWLER, D., *et al.* The global nitrogen cycle in the twenty-first century. **Phil Trans R Soc**, v. 368, p. 1621, 2013. Disponível em: <https://royalsocietypublishing.org/doi/10.1098/rstb.2013.0164>. Acesso em: 02 mar. 2020.

FUNCEME (2020), **Volume Armazenado – Reservatórios**, Disponível em: http://www.funceme.br/produtos/script/acudes_e_rios/Boletim_diario_nivel_acudes/ Acesso em: 25 ago. 2020.

GARCIA-SEGURA, S. *et al.* Electrocatalytic reduction of nitrate: Fundamentals to full-scale water treatment applications. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 236, n. March, p. 546–568, 2018.

GHANBARI, F. *et al.* Simultaneous application of iron and aluminum anodes for nitrate removal: A comprehensive parametric study. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 11, n. 6, p. 1653–1660, 2014.

GLADWIN, M. T.; SHAPIRO, D. B.; The functional nitrite reductase activity of the heme-globins, **Blood**. Oct 1; 112(7): p. 2636–2647, 2008.

HANAN, S., *et al.*; The Effect of Electrical Variables on Hydrogen and Oxygen Production Using a Water Electrolyzing System; **International Journal of Applied Engineering Research** ISSN 0973-4562 Volume 12, Number 13 (2017) pp. 3730-3739

HOSSINI, H; *et al.*, Optimization of Nitrate Reduction by Electrocoagulation Using Response Surface Methodology, **Health Scope**. 3 (3): e17795, 2014.

INMETRO, I. N. DE M., **Qualidade e Tecnologia. DOQ-CGCRE-019 - Exemplos de**

Estimativa de Incerteza de medição em Ensaio Químicos, 2019.

INMETRO, I. N. DE M., **Qualidade e Tecnologia. Guia para Expressão de Incerteza de Medição - Avaliação de Dados de Medição (GUM 2008)**. Rio de Janeiro: [s.n.], 2012.

INTIMA, D.P; **A Importância da Regulação para o Fornecimento de Insumos Estratégicos para o Setor de Saneamento**; 2º Congresso Internacional “Gestão da Água e Monitoramento Ambiental: desafios e soluções locais e nacionais”; Ano 2015; Disponível em: http://www.resag.org.br/congressoresag2015/anais/img/pdfs/ID_54.pdf. Acesso em: 02 mar. 2020.

HASHIM, K. S. *et al.* Energy efficient electrocoagulation using a new flow column reactor to remove nitrate from drinking water – Experimental, statistical, and economic approach. **Journal of Environmental Management**, v. 196, p. 224–233, 2017.

KARAMATI-NIARAGHA, E., Evaluation of direct and alternating current on nitrate removal using a continuous electrocoagulation process: Economical and environmental approaches through RSM, **Journal of Environmental Management**, Volume 230, Pages 245-254, 2019.

KARIMIFARD, S.; ALAVI MOGHADDAM, M. R. Application of response surface methodology in physicochemical removal of dyes from wastewater: A critical review. **Science of the Total Environment**, v. 640–641, p. 772–797, 2018.

KOPARAL, A.S., Ogutveren, U.B., Removal of nitrate from water by electroreduction and electrocoagulation. **Journal of Hazardous Materials**, B89, p.83-94. 2002.

KRISHNAIAH, K., SHAHABUDEEN, P., **Applied Design of Experiments and Taguchi Methods**, Editora PHI Learning Private, 2012.

KUMAR, N.S, *et. al*, Factors influencing arsenic and nitrate removal from drinking water in a continuous flow electrocoagulation (EC) process, **Journal of Hazardous Materials**. v. 173, p. 528–533, 2010.

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

LAMARINO, L.Z.; **Nitritos e Nitratos em Produtos Carneos Enlatados e/ou Embutidos**, Revista Gestão em Foco, Edição nº: 07/Ano: 2015. Disponível em: http://portal.unisepe.com.br/unifia/wp-content/uploads/sites/10001/2018/06/22/nitritos_nitratos.pdf. Acesso em: 26 fev. 2020.

LIA, L., *et al.*, Performance and microbial community analysis of bio-electrocoagulation on simultaneous nitrification and denitrification in submerged membrane bioreactor at limited dissolved oxygen, **Bioresour Technol.** 2018 Jun;258:168-176. doi: 10.1016/j.biortech.2018.02.121. Epub 2018 Feb 28.

LONČAR, G, *et. al.*, Modeling total-nitrogen dynamics during electrocoagulation process with stainless-steel electrodes, **Electronic Journal of the Faculty of Civil Engineering Osijek-e GFOS**, v.16, pp. 11-23, 2018. <https://doi.org/10.13167/2018.16.2>

LUCATO, M. U., et. al., **Proposta para o estabelecimento da confiabilidade metrológica em calibração volumétrica**. Aceso Digital do Inmetro, Disponível em: http://repositorios.inmetro.gov.br/bitstream/10926/806/1/2007_Lucato.pdf, Acesso em: 25 nov. 2018.

MAIA, L.C., **Avaliação da Incerteza de Medição em Ensaios de Água e Água Residual**, Dissertação (Mestrado), Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia - INMETRO, Duque de Caxias, 2019.

MALAKOOTIAN, M.; YOUSEFI, N.; FATEHIZADEH, A. Survey efficiency of electrocoagulation on nitrate removal from aqueous solution. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 8, n. 1, p. 107–114, 2011.

Manage the Nitrogen Cycle. **National Academy of Engineering**, 2017. Disponível em: <http://www.engineeringchallenges.org/9132.aspx>. Acesso em: 26 fev. 2020.

MARTÍNEZ, J., et. al., **State-of-the-art and perspectives of the catalytic and electrocatalytic reduction of aqueous nitrates**, Applied Catalysis B: Environmental 207 (2017) 42–59

MARTINS, F. I. C. C., *et al.*, **Method Validation Using Normal and Weighted Linear Regression Models for Quantification of Pesticides in Mango (*Mangifera indica* L.) Samples**, Chromatographia 81:677–688, 2018 .

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

MONTGOMERY, D., **Design and Analysis of Experiments**, 4^a Ed, John Wiley & Sons. Inc. 2001.

MORADI, M.; ASHRAFIZADEH, S. N. Nitrate removal from tapwater by means of electrocoagulation-flotation process. **Separation Science and Technology (Philadelphia)**, v. 55, n. 8, p. 1577–1587, 2020.

NANSEU-NJIKI, C. P. *et al.* Mercury(II) removal from water by electrocoagulation using aluminium and iron electrodes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 168, n. 2–3, p. 1430–1436, 2009.

NASCIMENTO, R.F., **Comparação dos Métodos Oficiais de Análise e Cromatográficos para a Determinação dos Teores de Aldeídos e Ácidos em Bebidas Alcoólicas**, Ciênc. Tecnol. (1998) Aliment. v. 18 n. 3.

NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do (Org.) *et al.* Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicações em matrizes ambientais. Fortaleza: Imprensa Universitária da UFC, 2017. 282 p. (Coleção de Estudos da Pós-graduação)

NAZLABADI, E., **Simultaneous removal of nitrate and nitrite using electrocoagulation/floatation (ECF): A new multi-response optimization approach**, J Environ Manage. 2019 Nov 15;250:109489. doi: 10.1016/j.jenvman.2019.109489.

OLIVEIRA, J.T., **Estudo da Eficiência de Eletrodos Nitretados Aplicados ao Tratamento de Efluentes Têxteis Utilizando a Tecnologia de Eletrocoagulação / Oxidação**. 2017.127f. Dissertação (Mestrado). Departamento de Química Analítica e Físico-Química, Programa De Pós-Graduação em Química. Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2017.

OPRIME, P. C., *et al*, (2017) **Sequenciamento sistemático de experimentos fatoriais como alternativa à ordem aleatória**. *Gest. Prod.*, São Carlos, v. 24, n. 1, p. 108-122, 2017. <http://dx.doi.org/10.1590/0104-530X1266-16>

PAIDAR, M.; ROUŠAR, I.; BOUZEK, K. Electrochemical removal of nitrate ions in waste solutions after regeneration of ion exchange columns. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 29, n. 5, p. 611–617, 1999.

PEIXOTO, N. I., **Otimização experimental e estudos da distorção não-planar de N-piridilporfirinas precursoras de moduladores redox de estresse oxidativo**. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal da Paraíba, 2012.

PRASAD, S. A Boundary-Layer Model of a Parallel-Plate Electrochemical Reactor for the Destruction of Nitrates and Nitrites in Alkaline Waste Solutions. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 142, n. 11, p. 3815, 1995.

RAO, X., *et al*, Efficient nitrate removal from water using selected cathodes and Ti/PbO₂ anode: Experimental study and mechanism verification. **Separation and Purification Technology** 216, p. 158–165, 2019.

REICHENBÄCHER, M., *et. al.*, Solution to the Quality Assurance Challenge 1. **Analytical Bioanalytical Chemistry**, 383: p. 3–5, 2005.

REZAEI, A.; SAFARI, M.; HOSSINI, H. Bioelectrochemical denitrification using carbon felt/multiwall carbon nanotube. **Environmental Technology (United Kingdom)**, v. 36, n. 8, p. 1057–1062, 2015.

ROSTAMI, M., Linear and nonlinear isotherm modeling of nitrate removal from aqueous solution by alternating current electrocoagulation. **Int J Env Health Eng.** v. 8, p. 2, 2019.

SANDOVALA, M.A., *et al*. Simultaneous removal of fluoride and arsenic from groundwater by electrocoagulation using a filter-press flow reactor with a three-cell stack, **Separation and Purification Technology** 208, p. 208–216, 2019.

SAHU, O.; MAZUMDAR, B.; CHAUDHARI, P. K. Treatment of wastewater by electrocoagulation: A review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, n. 4, p. 2397–2413, 2014.

SALEET, H.; ABDALLAH, S.; YOUSEF, E. The effect of electrical variables on hydrogen and oxygen production using a water electrolyzing system. **International Journal of Applied Engineering Research**, v. 12, n. 13, p. 3730–3739, 2017.

SHARMA, A. K.; CHOPRA, A. K. Removal of nitrate and sulphate from biologically treated

municipal wastewater by electrocoagulation. **Applied Water Science**, v. 7, n. 3, p. 1239–1246, 2017.

SILVA, C.M.V.S.; et. al., (2008) **A qualidade das águas subterrâneas usadas no abastecimento do município de Juazeiro do Norte - Ce.** Revista Água Subterrânea. Anais do XV Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, Disponível em: <https://aguassubterraneas.abas.org/asubterraneas/issue/view/1178>. Acesso em: 25 nov. 2018.

SILVA, F. J. A.; ARAÚJO, A. L. SOUZA, R. O., Águas subterrâneas no Ceará – poços instalados e salinidade. **Rev. Tecnol, Fortaleza**, v. 28, n. 2, p. 136-159, 2007.

SKOOG, D. A., *et al*, **Fundamentos de Química Analítica (8ª Edição)**, Editora Thomson, 2012.

SONG, Q., *et al*, Mechanism and optimization of electrochemical system for simultaneous removal of nitrate and ammonia. **Journal of Hazardous Materials** v. 363, p.119–126, 2019.

SOUZA, E.G. *et al.*, Segurança hídrica do reservatório Castanhão-CE: aplicação da matriz de sistematização institucional. **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.22 n.5, p.877-887, 2017.

SRH (2018), Secretaria dos Recursos Hídricos. **Plano de Ações Estratégicas de Recursos Hídricos. Ceará, 2018.** Disponível em: https://www.srh.ce.gov.br/wp-content/uploads/sites/90/2018/07/PLANO-DE-ACOES-ESTRATEGICAS-DE-RECURSOS-HIDRICOS_CE_2018.pdf. Acesso em: 19 nov. 2018.

STERTZ, *et al.*; Nitritos e nitratos em hortícolas produzidas pelos sistemas de cultivo convencional, orgânico e hidropônico na Região Metropolitana de Curitiba. **Rev. Inst. Adolfo Lutz**, 63(2):200-7, 2004.

TAKENO, N., **Atlas of Eh-pH diagrams. Intercomparison of thermodynamic databases.** Geological Survey of Japan Open File Report No.419. National Institute of Advanced Industrial science and Technology, 2005. Disponível em: http://www.eosremediation.com/download/Chemistry/Chemical%20Properties/Eh_pH_Diagrams.pdf Acesso em: 25 nov. 2018.

TAHREEN, A.; JAMI, M. S.; ALI, F. Role of electrocoagulation in wastewater treatment: A developmental review. **Journal of Water Process Engineering**, v. 37, n. June, p. 101440, 2020.

VASUDEVAN, S. *et al.* Removal of NO₃⁻ from drinking water by electrocoagulation - An alternate approach. **Clean - Soil, Air, Water**, v. 38, n. 3, p. 225–229, 2010.

VERMA, M; *et al*, **Coagulation and electrocoagulation for co-treatment of stabilized landfill leachate and municipal wastewater.** Journal of Water Reuse and Desalination (2018) 8 (2): 234–243.<https://doi.org/10.2166/wrd.2017.102>

WHO, **Nitrate and nitrite in drinking water. Background document for development of World Health Organization Guidelines for drinking-water quality** (WHO/SDE/WSH/07.01/16). Geneva, Switzerland: World Health Organization. pp. 1-21.

2007.

YAVUZ, Y. *et al.* Treatment of dairy industry wastewater by EC and EF processes using hybrid Fe-Al plate electrodes. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 86, n. 7, p. 964–969, 2011.

YAZICI, B., *et al.*, A comparison of various tests of normality, **Journal of Statistical Computation and Simulation**, 77:2, 175-183, 2007. DOI:10.1080/10629360600678310

YEHYA, T., *et al.*, Experimental analysis and modeling of denitrification using electrocoagulation process. **Separation and Purification Technology** v. 132, p. 644–654, 2014.

ZHANG, L. *et al.* Electrochemical behaviors and influence factors of copper and copper alloys cathode for electrocatalytic nitrate removal. **Water Environment Research**, v. 91, n. 12, p. 1589–1599, 2019.

ZHAO, H., *et al.*, Effect of pH on the aluminum salts hydrolysis during coagulation process: Formation and decomposition of polymeric aluminum species. **Journal of Colloid and Interface Science**, Volume 330, Issue 1, 1, Pages 105-112, 2009.

ZIOUVELOUA, A., *et al.*, A hybrid system for groundwater denitrification using electrocoagulation and adsorption. **J. Environ. Manage.** 2019. Nov 1;249:109355. doi: 10.1016/j.jenvman.2019.109355.

APÊNDICE A - ENSAIO INICIAL EM AMOSTRA DO POÇO ÁGUA SUBTERRÂNEA DO PARQUE DO COCÓ

Foi realizado inicialmente um ensaio de 60 minutos com 5 litros de amostra do poço do Parque do Cocó. A condutividade da amostra foi de 523,9uS/cm. O objetivo do ensaio foi verificar a eficiência de redução do nitrato utilizando eletrodo de alumínio. No ensaio em batelada, utilizamos eletrodos ligados em paralelo monopolar. Na tabela 6 são apresentados os resultados do ensaio, as correntes e tensão e uma estimativa de custo operacional (energia) para o tratamento.

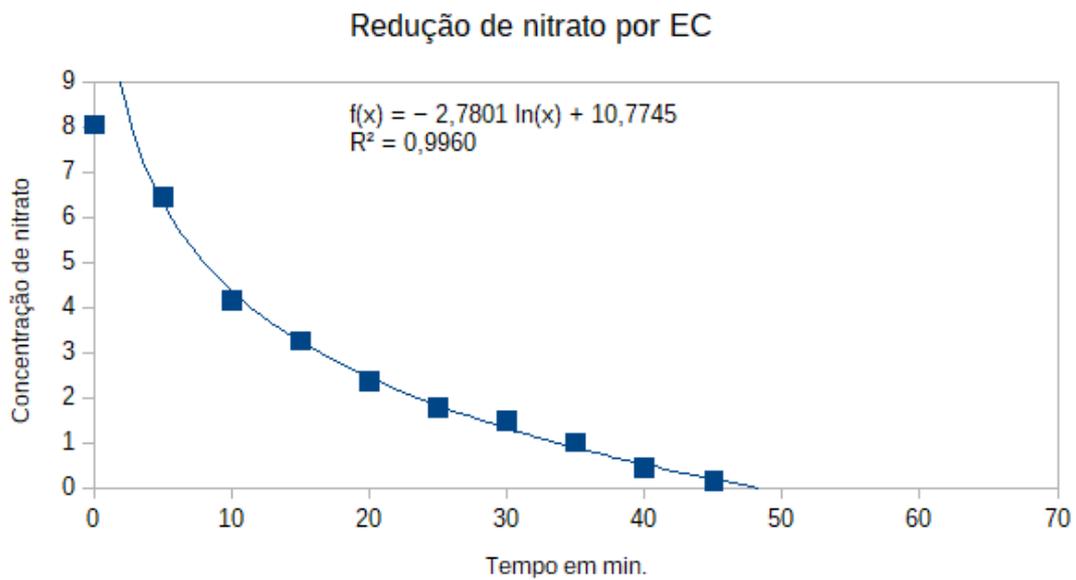
No segundo experimento foi realizado com a mesma amostra do Parque do Cocó, Foi utilizado um reator cilíndrico de acrílico com capacidade para 5 litros de amostra de água, os experimentos foram realizados em batelada sob a agitação fornecida pelo agitador magnético. A energia elétrica foi fornecida pela fonte automotiva marca Usina 12V. Foi também utilizado um conjunto de eletrodos de 4 chapas de aço 304 de dimensões 400 x 50 x 3mm, espaçamento de 5mm e ligação monopolar paralela. Os resultados são mostrados na **tabela 19**.

Tabela 19 – Estimativa de custo na redução do nitrato no Poço da Região metropolitana de Fortaleza.

Tensão Volt	Corrente Ampere	Energia kWh	Tempo Minutos	Concentração		
				mg de N-NO ₃ ⁻ /L	R\$	R\$/M ³
16,2	16	0	0	8,06	0,00	0
12,3	14	0,014	5	6,45	0,01	1,89
12,3	13	0,027	10	4,15	0,02	3,51
12,3	12	0,037	15	3,25	0,02	4,86
12,3	12	0,049	20	2,37	0,03	6,48
12,3	11	0,056	25	1,78	0,04	7,42
12,3	12	0,074	30	1,48	0,05	9,71
12,3	12	0,086	35	1,02	0,06	11,33
12,3	13	0,107	40	0,45	0,07	14,03
12,3	14	0,129	45	0,16	0,08	17,00
12,3	14	0,144	50	<0,1	0,09	18,89
12,3	14	0,158	55	<0,1	0,10	20,78
12,3	14	0,172	60	<0,1	0,11	22,67

Observamos em 10 minutos de ensaio ocorreu a redução de 48% do nitrato presente na amostra. Aplicando o custo de energia elétrica, temos para esse tempo o custo de R\$3,51/m³. Valores para tratamento de água por osmose reversa custam R\$ 1,23/m³, logo devemos otimizar o processo para reduzir os custos de operação para ser viável economicamente.

Figura 34 - Resultados do ensaio preliminar de redução do alumínio no Poço do Parque do Cocó.



APÊNDICE B - FÍSICO-QUÍMICAS E MICROBIOLÓGICA DA ÁGUA

A **Tabela 20** apresenta os parâmetros físico-químicos e os respectivos resultados obtidos na caracterização do efluente antes do tratamento realizado.

Tabela 20 Características físico-químicas e microbiológica da água de manancial subterrânea do PT02

Parâmetro	Resultado	Unidade	Método
Turbidez	0,11	uT	1030 B-2 e 2130 B, SMEWW 22nd Ed., 2012
Cor Aparente	2,5	uH	2120 B, SMEWW 22nd Ed., 2012
pH	6,41		4500-H+ B, SMEWW 22nd Ed., 2012
Alcalinidade - Hidróxidos	Ausente	mg $CaCO_3/L$	2320 B, SMEWW 22nd Ed., 2012
Alcalinidade - Carbonatos	Ausente	mg $CaCO_3/L$	2320 B, SMEWW 22nd Ed., 2012
Alcalinidade - Bicarbonatos	70,6	mg $CaCO_3/L$	2320 B, SMEWW 22nd Ed., 2012
Dureza Total	181,44	mg $CaCO_3/L$	2340 C, SMEWW 22nd Ed., 2012
Cálcio	44,53,	mg Ca/L	3500-Ca B, SMEWW 22nd Ed., 2012
Magnésio	16,82	mg Mg/L	3500-Mg B, SMEWW 22nd Ed., 2012
Condutividade	503,4	uS /cm	2510 B, SMEWW 22nd Ed., 2012
Cloreto	55,61	mg Cl/L	4500-Cl ⁻ B, SMEWW 22nd Ed., 2012
Sulfato	6	mg SO_4^{2-}/L	4500-SO ₄ ²⁻ E, SMEWW 22nd Ed., 2012

Nitrato	22,06	mg $N - NO_3^-$ /L	4500- NO_3^- E, SMEWW 22nd Ed., 2012
Nitrito	ND	mg $N - NO_2^-$ /L	4500- NO_2^- B, SMEWW 22nd Ed., 2012
Amônia	0,18	mg N-NH ₃ /L	3350.2, USEPA, 1974
Alumínio	0,01	mg Al/L	3500-Al B, SMEWW 22nd Ed., 2012
Fluoreto	0,01	mg F ⁻ /L	4500-F ⁻ C, SMEWW 22nd Ed., 2012
Manganês	0,01	mg Mn/L	3500-Mn B, SMEWW 22nd Ed., 2012
Ferro Total	0,03	mg Fe/L	350 3500-Fe B, SMEWW 22nd Ed., 2012
Sólidos Dissolvidos Totais	276,87	mg /L	WHO/SDE/WSH/03.04/16
Coliformes Totais	<1,0	NMP/100 mL	9223, SMEWW 22nd Ed., 2012
Escherichia coli	<1,0	NMP/100 mL	9223, SMEWW 22nd Ed., 2012

APÊNDICE C - DADOS DE CORRENTE E TENÇÃO

Dados de corrente e tenção durante os ensaios do planejamento fatorial

Experimento 1			Experimento 2		
Tempo (min)	Tensão (V)	Corrente (A)	Tempo (min)	Tensão (V)	Corrente (A)
0	13,1	4,43	0	13,1	4,42
5	13,1	4,51	5	13,1	4,42
10	13,1	4,47	10	13,1	4,35
15	13,1	4,34	15	13,1	4,35
20	13,1	4,39	20	13,1	4,30

Experimento 3			Experimento 4		
Tempo (min)	Tensão (V)	Corrente (A)	Tempo (min)	Tensão (V)	Corrente (A)
0	13,1	2,86	0	13,1	4,41
5	13,1	2,81	5	13,1	4,41
10	13,1	2,75	10	13,1	4,35
15	13,1	2,74	15	13,1	4,30
20	13,1	2,65	20	13,1	4,20

Experimento 5			Experimento 6		
Tempo (min)	Tensão (V)	Corrente (A)	Tempo (min)	Tensão (V)	Corrente (A)
0	13,1	4,30	0	13,1	5,29
5	13,1	4,45	5	13,1	6,60
10	13,1	4,40	10	13,1	6,50
15	13,1	4,35	15	13,1	6,40
20	13,1	4,30	20	13,1	6,30

Experimento 7			Experimento 8		
Tempo (min)	Tensão (V)	Corrente (A)	Tempo (min)	Tensão (V)	Corrente (A)
0	13,1	2,89	0	13,1	2,95
5	13,1	2,92	5	13,1	2,92
10	13,1	2,75	10	13,1	2,83
15	13,1	2,70	15	13,1	2,72
20	13,1	2,62	20	13,1	2,66

Experimento 9		
Tempo (min)	Tensão (V)	Corrente (A)
0	13,1	4,39
5	13,1	4,62
10	13,1	4,59
15	13,1	4,53
20	13,1	4,51

Experimento 10		
Tempo (min)	Tensão (V)	Corrente (A)
0	13,1	6,45
5	13,1	6,65
10	13,1	6,60
15	13,1	6,55
20	13,1	6,48

Experimento 11		
Tempo (min)	Tensão (V)	Corrente (A)
0	13,1	4,54
5	13,1	4,49
10	13,1	4,40
15	13,1	4,28
20	13,1	4,20

Experimento 12		
Tempo (min)	Tensão (V)	Corrente (A)
0	13,1	4,60
5	13,1	4,55
10	13,1	4,40
15	13,1	4,33
20	13,1	4,15

Experimento 13		
Tempo (min)	Tensão (V)	Corrente (A)
0	13,1	4,73
5	13,1	4,71
10	13,1	4,61
15	13,1	4,47
20	13,1	4,36

Experimento 14		
Tempo (min)	Tensão (V)	Corrente (A)
0	13,1	2,78
5	13,1	2,78
10	13,1	2,76
15	13,1	2,69
20	13,1	2,68

Experimento 15		
Tempo (min)	Tensão (V)	Corrente (A)
0	13,1	6,20
5	13,1	6,45
10	13,1	6,41
15	13,1	6,37
20	13,1	6,32

Experimento 16		
Tempo (min)	Tensão (V)	Corrente (A)
0	13,1	6,10
5	13,1	6,40
10	13,1	6,35
15	13,1	6,30
20	13,1	6,20

APÊNDICE E - CÁLCULO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO DO NITRATO

Cálculo da curva de calibração do nitrato pelo método APHA-4500-NO₃ B e da incerteza da medição associado aos parâmetros de regressão

Tabela 22- Dados para elaboração da curva de calibração

n	Conc – C _i (mg de N- NO ₃ /L)	Absorbância média	Abs Predito	Δ	Δ ²	C ²	Abs1	Abs2
1	0	0,000	0,015330508	- 0,015330508	0,000235024	0,0	0,000	0,000
2	1	0,252	0,250444915	0,001055085	1,1132E-06	1,0	0,251	0,252
3	3	0,737	0,720673729	0,015826271	0,000250471	9,0	0,739	0,734
4	5	1,205	1,190902542	0,013597458	0,000184891	25,0	1,204	1,205
5	6	1,437	1,426016949	0,010483051	0,000109894	36,0	1,432	1,441
6	7	1,636	1,661131356	- 0,025631356	0,000656966	49,0	1,650	1,621

As expressões de 7 a 13 foram utilizadas para os cálculos da incerteza associada à curva de calibração (MAIA, 2019):

$$S_e^2 = \frac{\sum \Delta^2}{n_t - 2} \quad (7)$$

$$S_a^2 = \frac{S_e^2 \sum x^2}{D} \quad (8)$$

$$S_b^2 = \frac{n_t S_e^2}{D} \quad (9)$$

$$D = n_t \sum x^2 - (\sum x)^2 \quad (10)$$

$$u_a = \sqrt{S_a^2} \quad (11)$$

$$u_b = \sqrt{S_b^2} \quad (12)$$

$$r_{a,b} = \frac{\sum x}{\sqrt{n_t \sum x^2}} \quad (13)$$

Os coeficientes de sensibilidades da equação da curva de calibração, equação 4, são calculados conforme as relações de 14 a 20 (MAIA, 2019):

$$\frac{\partial x}{\partial a} = c_i(a) \quad (14) \qquad \frac{\partial x}{\partial b} = c_i(b) \quad (17)$$

$$c_i(a) = -\frac{1}{b} \quad (15) \qquad c_i(b) = -\frac{(y_0 - a)}{b^2} \quad (18)$$

$$z_1 = -\frac{1}{b} \quad (16) \qquad z_2 = -\frac{(y_0 - a)}{b^2} \quad (19)$$

$$u(a, b) = \sqrt{z_1^2 \cdot S_a^2 + z_2^2 \cdot S_b^2 + 2 \cdot z_1 \cdot z_2 \cdot u_a \cdot u_b \cdot r_{a,b}} \quad (20)$$

Tabela 23 - Parâmetros para o cálculo da incerteza de medição associado a curva de calibração

Parâmetro da curva	Valor
Intercepção (a)	0,015330508
Inclinação (b)	0,235114407
Correlação r C/Abs	0,9996694
$\sum \Delta^2$	0,00143836
$\sum e^2$	0,00035959
$\sum C^2$	120
$\sum C$	22
$(\sum C)^2$	484
D	236
Sa ²	0,000182842
ua	0,013521923
Sb ²	9,14212E-06
ub	0,003023594
ra,b	-0,819891592
R ²	0,999338909

Tabela 24 - Fontes de Incertezas Associado à Curva de Calibração e Resultados

ID_amostra	ABS	C	z₁	z₂	u (a,b)	C x 5
B-0	0,995	4,17	-4,25	-17,72	0,03	20,83
B20	0,690	2,87	-4,25	-12,20	0,03	14,35
B40	0,487	2,01	-4,25	-8,53	0,04	10,03
B60	0,274	1,10	-4,25	-4,68	0,05	5,50
A0	0,977	4,09	-4,25	-17,40	0,03	20,45
A20	0,673	2,80	-4,25	-11,90	0,03	13,99
A40	0,438	1,80	-4,25	-7,65	0,04	8,99
A60	0,272	1,09	-4,25	-4,64	0,05	5,46
N0	1,094	4,59	-4,25	-19,51	0,03	22,94
N20	0,650	2,70	-4,25	-11,48	0,04	13,50
N40	0,428	1,76	-4,25	-7,47	0,04	8,78
N60	0,256	1,02	-4,25	-4,35	0,05	5,12
AM0	0,210	0,83	-4,25	-3,52	0,05	3,31
AM10	0,116	0,43	-4,25	-1,82	0,05	1,71
AM20	0,044	0,12	-4,25	-0,52	0,06	0,49

Outras Fontes de Incertezas

VOLUME (V _{2a}) – Pipeta Volumétrica					
Coeficiente de Dilatação Volumétrica Vidro de Borossilicato (°C ⁻¹) = 0,0000099					
Volume da Pipeta =	0,01	L		ΔT =	5 °C
Declaração do Fabricante	2,85E-05	L	DP Triângular	Divisor	2,449489743
=					
Dilat. Volumétrica =	4,95E-07	L	DP Triângular	Divisor	2,449489743

VOLUME (V _{2b}) – Balão Volumétrico					
Coeficiente de Dilatação Volumétrica Vidro de Borossilicato (°C ⁻¹) = 0,0000099					
Volume do Balão Vol. =	0,05	L		ΔT =	5 °C
Declaração do Fabricante	2,31E-04	L	DP Triângular	Divisor	2,449489743
=					
Dilat. Volumétrica =	2,48E-06	L	DP Triângular	Divisor	2,449489743

Incertezas das Grandezas de Entrada

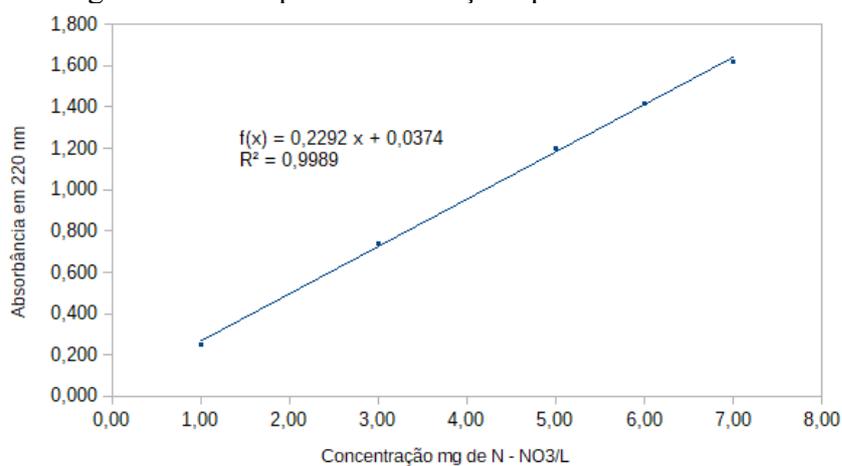
VOLUME (V _{2A}) – Pipeta		
u₁V_{2A} (Decl. Do Fabr.)	1,16E-05	L
u₃V_{2A} (Coef. Dil. Vol. Solucao)	2,02E-07	L
uV_{2A}	1,16E-05	L

VOLUME (V _{2B}) – Balão Volumétrico		
u₁V_{2B} (Decl. Do Fabr.)	9,43E-05	L
u₃V_{2B} (Coef. Dil. Vol. Solucao)	1,01E-06	L
uV_{2B}	9,43E-05	L

Tabela 25 - Incertezas dos Resultados

ID_amostra	Coeficientes de Sensibilidade						
	Ci (mg/L)	Cia(Pip)	Cib(BV)	Cc	Uc	k	U
B-0	20,834	2083,39	416,68	5,00	0,17	2,00	0,35
B20	14,348	1434,77	286,95	5,00	0,18	2,00	0,35
B40	10,031	1003,06	200,61	5,00	0,20	2,00	0,39
B60	5,501	550,09	110,02	5,00	0,23	2,00	0,47
A0	20,451	2045,11	409,02	5,00	0,17	2,00	0,35
A20	13,986	1398,62	279,72	5,00	0,18	2,00	0,35
A40	8,989	898,86	179,77	5,00	0,20	2,00	0,41
A60	5,458	545,84	109,17	5,00	0,23	2,00	0,47
N0	22,939	2293,92	458,78	5,00	0,18	2,00	0,36
N20	13,497	1349,70	269,94	5,00	0,18	2,00	0,36
N40	8,776	877,59	175,52	5,00	0,21	2,00	0,41
N60	5,118	511,81	102,36	5,00	0,24	2,00	0,47
AM0	3,312	413,99	82,80	5,00	0,25	2,00	0,49
AM10	1,713	214,09	42,82	5,00	0,27	2,00	0,53
AM20	0,000	60,97	12,19	5,00	0,28	2,00	0,56

Figura 35- Ajuste da reta aos pontos obtidos pelas determinações no comprimento de onda igual a 220 nm para cada soluções-padrão de nitrato.



APÊNDICE F - AVALIAÇÃO DA LIMPEZA DO REATOR

Avaliação da limpeza do reator com solução saturada de hipoclorito de cálcio para remoção de compostos nitrogenados

Tabela 26 - Parâmetro de avaliação da limpeza do reator.

Amostra: Água destilada e NaCl			
pH ajustado:	-	Ligação eletrodo:	Paralela monopolar
Agitação (rpm):	200	Corrente:	pulsada
[N-NO ₃ -] (ppm):	0,0	Frequência (Hz):	33

Tabela 27 - Resultado da avaliação da limpeza do reator

Amostra	Corrente (A)	Tensão (V)	Temp (°C)	Concentração de N -NH₃ / L
0	6,9	7	37,7	<0,1
20	5,6	7	38,9	<0,1

Tabela 28 - Verificação da reprodutibilidade entre os métodos UV220nm e CI com uma solução padrão 20 mg de N-NO₃⁻/L, com n = 7.

UV220nm Conc.(mg/L)	CI Conc.(mg/L)
21,20	22,06
21,00	21,93
20,98	21,66
20,70	22,17
21,10	22,38
21,20	21,72
21,02	22,20
Média = 21,03	Média = 22,02
DP = 0,17	DP = 0,26
Teste F_{calc} =	2,363
Teste T_{calc}=	8,349

APÊNDICE G - TABELAS DOS ENSAIOS DE pH

Tabelas dos ensaios de pH para verificação da remoção de nitrato por EC.

Tabela 29- Dados dos ensaios de pH de água subterrânea em meio ácido.

Tempo (min)	Potencial (V)	Corrente (A)	pH	NO ₃ ⁻	% Remoção
0	6,52	4,03	3,80	20,45	0
20	6,33	5,05	8,50	13,99	32
40	6,39	4,37	9,40	8,99	56
60	6,40	3,97	9,85	5,46	73

Observamos que no período de 60 minutos a remoção foi de 73 % com um valor de concentração final de 5,46 mg de N-NO₃⁻

Tabela 30 - Dados dos ensaios por EC de água subterrânea sem alteração do pH.

Tempo (min)	Potencial (V)	Corrente (A)	pH	NO ₃ ⁻	% Remoção
0	6,37	4,41	6,82	11,47	0
20	6,54	3,61	7,57	6,75	41
40	6,59	3,11	9,08	4,50	62
60	6,59	2,88	9,36	2,56	78

Tabela 31 - Dados dos ensaios por EC de água subterrânea em meio básico.

Tempo (min)	Potencial (V)	Corrente (A)	pH	NO ₃ ⁻	% Remoção
0	6,38	5,50	11,64	20,83	0
20	6,40	5,28	9,90	14,35	31
40	6,43	4,88	9,81	10,03	52
60	6,43	4,74	9,02	5,50	74

APÊNDICE H - TABELA DE PREÇO DO ALUMÍNIO

Aluminum, 99.5% minimum purity, LME spot price, CIF UK ports, Real brasileiro por Tonelada

Mês	Preço	Taxa de variação
mai/18	8.351,38	8,72%
jun/18	8.435,55	1,01%
jul/18	7.963,46	-5,60%
ago/18	8.060,70	1,22%
set/18	8.339,52	3,46%
out/18	7.627,78	-8,53%
nov/18	7.335,21	-3,84%
dez/18	7.464,01	1,76%
jan/19	6.932,32	-7,12%
fev/19	6.935,18	0,04%
mar/19	7.196,46	3,77%
abr/19	7.188,94	-0,10%
mai/19	7.125,02	-0,89%
jun/19	6.774,85	-4,91%
jul/19	6.787,99	0,19%
ago/19	6.996,46	3,07%
set/19	7.222,83	3,24%
out/19	7.056,72	-2,30%
nov/19	7.357,86	4,27%
dez/19	7.294,00	-0,87%
jan/20	7.353,49	0,82%
fev/20	7.329,56	-0,33%
mar/20	7.866,33	7,32%

Fonte: <https://www.indexmundi.com/pt/pre%C3%A7os-de-mercado/?mercadoria=alum%C3%A9nio&meses=60&moeda=brl>

APÊNDICE I - TABELA DE PREÇO DE ANERGIA ENEL

Tabelas de preço de energia elétrica da ENEL ano de referência 2020.

TABELA 1 – TARIFAS DE APLICAÇÃO E BASE ECONÔMICA PARA O GRUPO A (Enel CE).

SUBGRUPO	MODALIDADE	ACESSANTE	POSTO	TARIFAS DE APLICAÇÃO		
				TUSD		TE
				R\$/kW	R\$/MWh	R\$/MWh
A1 (230 kV ou mais)	AZUL	CCCP	P	4,69	18,46	394,24
			FP	4,60	18,46	240,25
	AZUL APE	CCCP	P	4,69	1,01	0,00
			FP	4,60	1,01	0,00
A3 (69kV)	AZUL	NA	P	12,59	25,91	394,24
			FP	6,43	25,91	240,25
	AZUL APE	NA	P	12,59	8,46	0,00
			FP	6,43	8,46	0,00
	GERAÇÃO	NA	NA	11,22	0,00	0,00
A4 (2,3 a 25kV)	AZUL	NA	P	33,24	36,41	394,24
			FP	13,59	36,41	240,25
	AZUL APE	NA	P	33,24	18,00	0,00
			FP	13,59	18,00	0,00
	VERDE	NA	NA	13,59	0,00	0,00
			P	0,00	837,28	394,24
			FP	0,00	36,41	240,25
			NA	13,59	0,00	0,00
	VERDE APE	NA	P	0,00	818,87	0,00
			FP	0,00	18,00	0,00
			P	15,04	11,75	0,00
			FP	8,27	11,75	0,00
	DISTRIBUIÇÃO	Cepisa	NA	0,00	0,00	0,00
			P	15,04	11,75	0,00
			FP	8,27	11,75	0,00
		EPB	P	15,04	11,75	0,00
			FP	8,27	11,75	0,00
			NA	0,00	0,00	0,00
GERAÇÃO	NA	NA	6,65	0,00	0,00	

Fonte: AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA – ANEEL, RESOLUÇÃO HOMOLOGATÓRIA Nº 2.383 DE 17 DE ABRIL DE 2018.

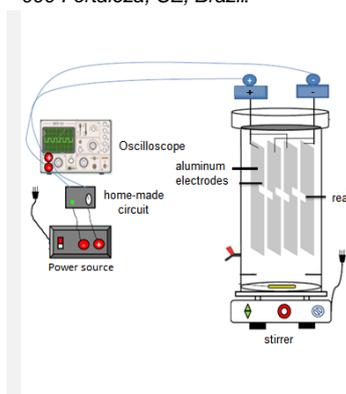
ANEXO A - RESUMO ENVIADO AO CONGRESSO IV CIPOA



Application of Factorial Design to Optimize Nitrate Removal from Groundwater by Pulsed Current

POSTER
Ph.D. Student: N
Journal: NONE

Luiz Thiago V. da Silva¹, Antonio R. Alves Jr.¹, Taís C. Parente¹, Eliezer F.A. Neto¹, J. T. Oliveira¹, Ronaldo F. Nascimento¹ (1) Department of Chemistry, Federal University of Ceará, Av. Humberto Monte, SN-PICI, 60000-000 Fortaleza, CE, Brazil.



The water crisis in Ceará makes it necessary to use groundwater as an alternative source of supply. However, one of the difficulties in using this water is the amount of nitrate, a value higher than the maximum contaminant level (MCL) of 10 mg L^{-1} of N-NO_3^- established in drinking water legislation. Therefore, the objective of this work was the optimization of electrocoagulation (EC) process for nitrate removal into groundwater. The optimization of the EC process for nitrate removal was applied a factorial planning 2^4 with the influence of variables: sodium chloride concentration added, electrode spacing, stirring and current pulse frequency. Thus, the statistical analysis showed that the best nitrate removal efficiency was observed with the frequency of 125Hz, electrode distance of 2mm, agitation of 200rpm and no addition of NaCl.

Introduction

Methemoglobinemia is one of the main human health problems due to the high levels of nitrate in drinking water. Other potential health effects associated with high levels of nitrates are cancer and tumor (Gupta et al. 2000).

The electrocoagulation (EC) technique is an effective process for nitrate removal (Koparal, et al. 2002). One of the difficulties in the use of groundwater is the presence of nitrate with a value higher than the maximum contaminant level of 10.0 mg L^{-1} of N-NO_3^- established in the potable water legislation. In order to optimize the EC process, a factorial design was applied 2^4 , with the influence of the variables: added NaCl concentration, electrode spacing, stirring and pulse frequency were studied.

Material and Methods

The experimental work was performed in a batch mode to perform the nitrate removal from groundwater.

The circuit was connected to a 12V Power Supply voltage source which provided the potential difference to the system. In the experiments a home-made circuit was installed to generate pulsed current, 4,00L of water was added with known concentration of N-NO_3^- . Four aluminium electrodes connected in parallel, monopolar and time of 20 minutes were run in the test.

The factorial design 2^4 was used to evaluating the best nitrate removal conditions. The 16 tests were performed in batch. Definition of the levels of the variables, agitation 200 rpm and 400 rpm, distance between the aluminium electrodes 2 mm and 4 mm, sodium chloride concentration added 0 and 250 mg L^{-1} and pulse frequency in 33 Hz and 125 Hz. The initial nitrate concentration was 10 mg L^{-1} of N-NO_3^- .

The APHA-4500-NO₃ B UV technique at 220nm was selected to evaluate the nitrate removal responses.

All analytical measurements performed in this study were conducted according to the Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 2017).

Results and Discussion

By the analysis of the graph of figure 1 we can neglect the "A" effect related to the agitation factor of the system and apply ANOVA to the other factors. Table 1 shows the treatment results. We can observe that the three factors: sodium chloride concentration, electric pulse frequency and electrode spacing in this test did not significantly alter the results of nitrate removal. The F statistic was used to test the effect of the set of independent factors on the experimental response, which this served to verify if at least one of the experimental factors explains the variation of the Y, that is, the experimental response.

Thus, it was observed that the null hypothesis (H_0) none of the factors affect the nitrate reduction in the sample was accepted.

The alternative hypothesis (H_1) that ensures at least one of the factors or interactions will influence the removal of nitrate in the sample within the required degrees of freedom and 0,05 level of significance was rejected. We established a significance level of 0.05 for the experiment. It can be observed in Table 1 that the factors and interactions were not significant in the trial.



of pulse of 33 Hz and distance of electrode of 2 mm. The final pH of the sample was 5.4, the nitrate removal was 40.73% after 20 min. But ammonia formation was observed during treatment.

The factorial planning a minimum nitrate removal of 16.18% and a maximum of 23.17% was observed, with a standard deviation of 2.27%. The best nitrate removal efficiency was observed with the frequency of 125Hz, electrode distance of 2mm, agitation of 200rpm and no addition of NaCl.

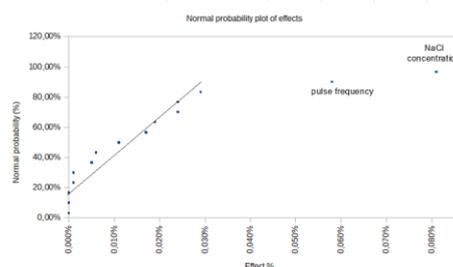


Figure 1. Effect Normality Graph of For Factorial Design

The pulsed current test, unipolar parallel electrodes with adjusted pH of the sample at 5.35 removed 40.73% of the sample nitrate.

Table 1. Analysis of variance for removal of nitrate into groundwater a.

Source of variation	Sum of squares	Degrees of freedom	Fo	F _{1,8}	Level of significance
Distance Electrodes in mm (b)	0,02%	1	0,113		
NaCl concentration in mg / l (c)	0,08%	1	0,049		
Frequency in Hz (d)	0,06%	1	0,006		
bc	0,02%	1	0,003		
bd	0,01%	1	0,008	5,318	0,05
cd	0,00%	1	0,000		
bcd	0,00%	1	0,001		
Error	41,06%	8			
Total	41,31%	15			
Model	0,25%	7			

^a Was despaired the "A" effect related to the agitation factor of the system for apply ANOVA.

Conclusions

The present study attempted to investigate the application of factorial design to optimize nitrate removal from groundwater by pulsed current process using aluminum electrodes. The influence of variables such as agitation, distance between the aluminum electrodes, sodium chloride concentration added, pulse frequency and pH on the removal of nitrate was investigated. The variations of the factors chosen in the planning were not statistically significant in the nitrate removal. It may suggest the robustness of the technology.

The results showed that electrocoagulation by pulsed continuous current process with aluminum electrodes remove nitrate from the groundwater. The results obtained with acid medium enhanced the removal rate for nitrate.

Acknowledgments

UFC, Cagece, LAT and Labpoa group.

References

- [1] Gupta SK, Gupta AB, Gupta RC, Seth AK, Bassain JK, Gupta. A Recurrent acute respiratory tract infections in areas with high nitrate concentrations in drinking water. *Environ Health Perspect* 108:363–365, (2000).
- [2] Kopalal, A..S., Ogutveren, U.B. Removal of nitrate from water by electroreduction and electrocoagulation, *J.Hazard. Mater.* Jan 4;89(1):83-94, (2002).
- [3] WHO (World Health Organization). *Guidelines for drinking water quality*, 3rd edn. WHO, Geneva, (2004).
- [4] APHA, AWWA, WEF. *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater* 23 ed. American Public Association, Washington, DC, (2017).